



华南理工大学
South China University of Technology

硕士学位论文

质子交换膜燃料电池低铂载量免增湿
膜电极的制备研究

作者姓名	郑丽萍
学科专业	应用化学
指导教师	廖世军 教授
所在学院	化学与化工学院
论文提交日期	2012 年 6 月

**Study on the preparation of MEAs with
low-platinum-loading and self-humidification for Proton
Exchange Membranes Fuel Cell**

A Dissertation Submitted for the Degree of Master

Candidate: Zheng Liping

Supervisor: Prof. Liao Shijun

South China University of Technology
Guangzhou, China

分类号: TM911.48

学校代号: 10561

学 号: 200920120196

华南理工大学硕士学位论文

质子交换膜燃料电池低铂载量免增湿膜电极的制备研究

作者姓名: 郑丽萍

指导教师姓名、职称: 廖世军 教授

申请学位级别: 硕士

学科专业名称: 应用化学

研究方向: 应用电化学及燃料电池技术

论文提交日期: 2012 年 6 月 12 日

论文答辩日期: 2012 年 6 月 8 日

学位授予单位: 华南理工大学

学位授予日期: 年 月 日

答辩委员会成员:

主席: 王秀军教授

委员: 廖世军教授、梁振兴副教授、安小宁副研究员

华南理工大学

学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的论文是本人在导师的指导下独立进行研究所取得的研究成果。除了文中特别加以标注引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写的成果作品。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

作者签名：郑丽萍

日期：2012年6月10日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，即：研究生在校攻读学位期间论文工作的知识产权单位属华南理工大学。学校有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许学位论文被查阅（除在保密期内的保密论文外）；学校可以公布学位论文的全部或部分内容，可以允许采用影印、缩印或其它复制手段保存、汇编学位论文。本人电子文档的内容和纸质论文的内容相一致。

本学位论文属于：

☐ 保密，在_____年解密后适用本授权书。

☒ 不保密，同意在校园网上发布，供校内师生和与学校有共享协议的单位浏览；同意将本人学位论文提交中国学术期刊(光盘版)电子杂志社全文出版和编入 CNKI《中国知识资源总库》，传播学位论文的全部或部分内容。

(请在以上相应方框内打“√”)

作者签名：郑丽萍 2012.6.10

指导教师签名：

日期：2012.6.10

日期：2012.6.10

摘 要

燃料电池是一种将燃料的化学能直接、高效、环境友好地转化为电能的装置，其中质子交换膜燃料电池在功率密度和操作温度等方面具有高竞争力而被认为是 21 世纪最为重要的新能源转换技术之一。质子交换膜燃料电池的快速启动、模块化特征使其成为最有希望大规模应用于家用、交通、通讯、军事、固定电站等用途的一类燃料电池。目前质子交换膜燃料电池的关键技术已基本成熟，但系统的高成本及复杂性限制了其大规模商业化。膜电极作为质子交换膜燃料电池的核心组件，不仅对质子交换膜燃料电池性能有很大的影响，且对简化电池系统、降低成本、加快商业化进程具有十分重要的现实意义。这就要求膜电极不仅要有可靠的性能和合理的价格，且要有较宽的操作范围，以适应不同的苛刻环境条件。因此，开发低铂载量并具有高性能的膜电极以及适用不同苛刻环境条件的膜电极，特别是在低湿度或不增湿条件下具有高性能的免增湿膜电极，是质子交换膜燃料电池膜电极研究极具挑战性的两大热点课题。

本文以降低质子交换膜燃料电池成本和提高其在低湿度或不增湿条件下的适用性为目标，在课题组相关研究工作基础上，进行了质子交换膜燃料电池低铂载量免增湿膜电极的制备研究。

首先，通过对膜电极催化层的制备方法、催化剂浆料组成优化及膜电极后处理工艺的研究，我们制备出了一种具有高性能的低铂载量膜电极。该膜电极阴、阳极 Pt 载量分别低至 $0.2 \text{ mg Pt cm}^{-2}$ 、 $0.1 \text{ mg Pt cm}^{-2}$ ，在电池温度为 70°C 、反应气体完全增湿条件下， 0.7 V 时的电流密度可高达 700 mA cm^{-2} 以上。同时，还考察了电池运行条件对膜电极性能的影响，获得了电池温度、反应气体压力与低铂载量膜电极性能之间的关系等重要信息。

其次，在课题组关于采用 $\text{Pt/SiO}_2/\text{C}$ 复合催化剂构筑具有高免增湿性能的膜电极的研究基础上，我们进一步采用课题组开发的一种新型 $\text{Pt/RuO}_2\text{-SiO}_2/\text{C}$ 复合催化剂作为阳极，构筑了另一种新型的免增湿膜电极。采用 XRD、TEM 和接触角测试对催化剂进行了表征，发现相比于商业 JM Pt/C 及 $\text{Pt/SiO}_2/\text{C}$ 催化剂， RuO_2 含量为 3 wt.% 的 $\text{Pt/RuO}_2\text{-SiO}_2/\text{C}$ 催化剂具有更好的催化剂分散状态、催化活性和亲水能力；单电池测试表明以 RuO_2 含量为 3 wt.% 的 $\text{Pt/RuO}_2\text{-SiO}_2/\text{C}$ 催化剂为阳极的膜电极具有最好的电池性能，长时间免增湿性能测试表明其稳定性最佳：在电池温度 50°C 、气体不增湿条件下，经过 48 小时测试， 0.6 V 时电流密度维持在 700 mA cm^{-2} 左右，衰减幅度小。

第三, 采用课题组自制的 PWA/Nafion/PTFE 复合膜, 构筑了一种具有一定免增湿能力的膜电极。通过单电池测试及 EIS 研究, 考察了 PWA/Nafion/PTFE 复合膜中 PWA 含量对膜电极性能的影响, 发现 PWA 含量为 5 wt.% 的复合膜其相应的膜电极具有最好的免增湿性能: 在电池温度 50 °C、气体不增湿条件下, 0.6 V 恒压放电 6 小时后电流密度高达 500 mA cm⁻² 左右。在此基础上, 我们进一步考察了 PWA 和 SiO₂ 添加量均为 5 wt.% 的 SiO₂/PWA/Nafion/PTFE 复合膜构筑的膜电极的免增湿性能, 并与 PWA 含量为 5 wt.% 的复合膜构筑的膜电极性能对比。实验结果表明在气体完全增湿条件下, 添加气相 SiO₂ 或不添加的复合膜构筑的膜电极的性能差不多一致; 但在气体不增湿且电池长时间运行的条件下, PWA 和 SiO₂ 添加量均为 5 wt.% 的 SiO₂/PWA/Nafion/PTFE 复合膜构筑的膜电极具有更好的免增湿性能, 在电池温度 50 °C、0.6 V 恒压放电 6 个小时后电流密度达 600 mA cm⁻² 左右, 比 PWA 含量为 5 wt.% 的 PWA/Nafion/PTFE 复合膜构筑的膜电极高出 100 mA cm⁻² 左右。

关键词: 质子交换膜燃料电池; 膜电极; 低铂载量; 免增湿; Pt/RuO₂-SiO₂/C 复合催化剂; 复合膜

Abstract

Fuel cells can directly, efficiently and eco-friendly convert chemical energy of fuel into electrical energy. Among of them, proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) are considered to be one type of the most promising clean energy conversion technologies in the 21st century since they are highly competitive in the aspects of power density and operating temperature. PEMFCs are particularly suitable for transportation applications since they are environmental friendly and are able to start up quickly, and their modular features also make it matches the needs of different power requirements in the occasions of household, communication and other stationary applications. Despite the basically matured key technologies of PEMFCs, the commercialization of them is still greatly hindered by the high cost and complexity of the system. Membrane electrode assembly (MEA), as the key component of PEMFC, not only has a great influence on PEMFC performance, but also is very important for simplifying the device, reducing cost and speeding up the commercialization process. It is required that MEA not only has reliable performance and reasonable price, but also has a wide operating range in order to adapt different harsh environmental conditions. Based on these considerations, the research work on the MEA has been focusing on two aspects, one is to develop low or ultra-low platinum loading MEA, and the other is to explore self-humidification MEA, which can make it possible for PEMFCs to be adapted to the harsh environmental conditions, especially in the absence of external or low humidity.

To reduce the cost of PEMFCs, improve the cell performance and the applicability of MEA in the absence of external or low humidity, in this thesis, the preparation of MEA with low platinum loading and self-humidification ability has been investigated extensively based on the previous works in our group.

Firstly, we prepared a high performance MEA with low platinum loading, the effects of preparation methods of MEA catalyst layer, the composition optimization of catalyst slurry and the aftertreatment technique on the performance have been investigated. With the optimized conditions, the low platinum loadings MEA, with 0.2 mg Pt/cm² at cathode side and 0.1 mg Pt/cm² on the anode side, achieved the high density of ca. 700 mA cm⁻² at 0.7

V. Meanwhile, the effects of operation conditions of the single cell on the performance of MEA also have been investigated, and some important information about the relationship between the single cell operating conditions and the performance of low-platinum-loading MEA.

Secondly, we successfully developed a novel self-humidification Pt/RuO₂-SiO₂/C anode composite catalyst, based on our group's study about developing a novel self-humidifying MEA with Pt/SiO₂/C anode composite catalyst, which could improve the performance of PEMFC operating at low humidity conditions. The characteristics of the composite catalysts were investigated by XRD, TEM and contact angle measurements. Compared to the commercial JM Pt/C and Pt/SiO₂/C catalyst, the Pt/RuO₂-SiO₂/C catalyst with 3 wt.% RuO₂ shows better dispersion, higher activity and hydrophilicity. Single cell tests showed that the MEA with 3 wt.% RuO₂ in the composite catalyst achieved best performance without humudification. A long term self-humidification test for the MEA was proceesed without any external gas humidification at the cell temperature of 50 °C, the results showed that the current density maintained at 700 mA cm⁻² (at 0.6 V) after 48 hours, just with a small attenuation.

Thirdly, we also developed anovel self-humidification MEA by using a PWA/Nafion/PTFE composite membrane. The influence of the PWA content in the composite membrane on the MEA performance was investigated by single cell tests and EIS analysis. The results showed that the best self-humidification performance could be obtained for the MEA with a composite membrane of 3 wt.% PWA. The current density of the MEA could be high up to 500 mA cm⁻² (at 0.6 V) after constant pressure discharge for 6 hours without any external gas humidification at the cell temperature of 50 °C, indicating the good self humudification of the membrane. Furthmore, we also investigated the self-humidification performance of MEA using another SiO₂/PWA/Nafion/PTFE composite membranes with 5 wt.% PWA and 5 wt.% SiO₂, and made a comparison with PWA/Nafion/PTFE composite membranes contain 5 wt.% PWA. The experimental results showed that both of the two MEA had almost the same performance in the presence of external gas humidification. However, without any external gas humidification at the cell temperature of 50 °C, the former one achieved a current density of 600 mA cm⁻² at working-voltage of 0.6 V, while the later one

only provided 500 mA cm⁻².

Key words: Proton exchange membrane fuel cell; Membrane electrode assembly; Low platinum loading; Self-humidification; Pt/RuO₂-SiO₂/C composite catalyst; composite membrane

目录

摘 要.....	I
Abstract	III
第一章 绪论.....	1
1.1 燃料电池概况.....	1
1.2 质子交换膜燃料电池.....	2
1.2.1 质子交换膜燃料电池发展简史.....	2
1.2.2 质子交换膜燃料电池结构及工作原理.....	3
1.3 质子交换膜燃料电池膜电极.....	4
1.3.1 低铂载量膜电极的国内外研究进展.....	5
1.3.2 免增湿膜电极的国内外研究进展.....	7
1.3.3 低铂载量免增湿膜电极面临的挑战和展望.....	11
1.4 本课题的研究目标及内容.....	11
第二章 实验部分.....	13
2.1 实验主要仪器及材料试剂.....	13
2.1.1 主要仪器.....	13
2.1.2 主要材料试剂.....	13
2.2 气体扩散层的制备.....	13
2.3 膜电极的制备.....	14
2.4 单电池的结构及组装.....	15
2.5 膜电极的表征.....	15
2.5.1 X射线衍射分析.....	15
2.5.2 透射电子显微镜表征.....	16
2.5.3 亲水性测定.....	16
2.6 膜电极的评价.....	16
2.6.1 电池性能评价.....	16
2.6.2 交流阻抗分析及拟合.....	17
第三章 低铂载量膜电极的制备工艺及运行条件研究.....	19
3.1 引言.....	19

3.2 实验部分	19
3.2.1 催化剂浆料的配制	19
3.2.2 膜电极的制备	19
3.2.3 膜电极的性能评价	19
3.3 结果与讨论	21
3.3.1 膜电极催化层涂装方法对膜电极性能的影响	21
3.3.2 催化层中 Pt 载量对膜电极性能的影响	22
3.3.3 催化层中 Nafion 载量对膜电极性能的影响	25
3.3.4 膜电极催化层表面构筑稀 Nafion 层的影响	26
3.3.5 运行条件对低铂载量膜电极性能的影响	28
3.4 本章小结	30
第四章 新型 Pt/RuO ₂ -SiO ₂ /C 阳极催化剂构筑高性能免增湿膜电极	32
4.1 引言	32
4.2 实验部分	33
4.2.1 新型 Pt/RuO ₂ -SiO ₂ /C 阳极催化剂的制备和表征	33
4.2.2 膜电极的制备	33
4.2.3 膜电极的性能评价	33
4.3 结果与讨论	34
4.3.1 新型 Pt/RuO ₂ -SiO ₂ /C 催化剂的 XRD 和 TEM 表征	34
4.3.2 膜电极阳极催化层的亲水能力	36
4.3.3 RuO ₂ 含量对新型 Pt/RuO ₂ -SiO ₂ /C 催化剂膜电极性能的影响	36
4.3.4 新型膜电极的免增湿性能及运行稳定性	38
4.4 本章小结	41
第五章 新型自制复合膜构筑免增湿膜电极电池性能研究	43
5.1 引言	43
5.2 实验部分	43
5.2.1 Nafion 溶液的制备	43
5.2.2 PTFE 多孔膜的预处理	44
5.2.3 复合膜的制备	44
5.2.4 膜电极的制备	44

5.2.5 单电池性能测试.....	45
5.2.6 电化学性能测试.....	45
5.3 结果与讨论.....	46
5.3.1 PWA/Nafion/PTFE 复合膜中 PWA 含量对膜电极性能的影响	46
5.3.2 SiO ₂ /PWA/Nafion/PTFE 复合膜构筑的膜电极的电池性能研究	49
5.4 本章小结.....	55
结 论.....	56
参考文献.....	58
攻读硕士学位期间取得的研究成果.....	68
致 谢.....	69

第一章 绪论

随着现代文明发展,人们逐渐认识到传统的能源利用方式存在两大弊病^[1]:一是储存于燃料中的化学能要首先转变成热能后才能被转变成电能或机械能,受卡诺循环及现代材料的限制,转化效率低(33~35%),造成严重的能源浪费;二是传统的能源利用方式造成了大量的废水、废气、废渣、废热和噪声污染,严重威胁着人类的生存环境。现代社会所建立起来的庞大的能源系统已无法适应未来社会对高效、清洁、经济、安全的能源体系的要求,能源发展正面临着巨大的挑战:能源短缺与环境污染,因此探索新能源以及新的能源利用方式,是全球可持续发展迫切需要解决的重大课题。燃料电池(Fuel Cell)是一种电化学发电装置,等温地按电化学方式将化学能转化为电能,它不受卡诺循环限制,直接高效(40~60%),环境友好,几乎不排放氮氧化物和硫氧化物^[2]。由于这些突出的优点,有关燃料电池技术的研究和开发越来越受到各国政府与大公司的重视,被认为是21世纪首选的直接、高效、洁净的发电技术。

1.1 燃料电池概况

1839年,英国的Grove发表了世界上第一篇有关燃料电池研究的报告,他研制的单电池以铂黑为电极催化剂,氢为燃料、氧为氧化剂,点亮了伦敦讲演厅的照明灯。1889年,Mood和Langer组装出燃料电池,当工作电流密度为 3.5 mA cm^{-2} 时,电池的输出电压为0.73 V。由于热机过程的研究使得发电机取得成功并迅速应用,导致燃料电池的发展几乎停滞。直到20世纪50年代,燃料电池才有了实质性的进展,英国剑桥大学的Bacon提出双孔结构电极的概念,开发成功了中温培根型碱性燃料电池(AFC)。20世纪60年代,这种电池在阿波罗登月飞船上得到成功应用。进入70、80年代,氢氧燃料电池广泛应用于宇航领域,同时,兆瓦级的磷酸燃料电池也研制成功。伴随着世界性能源危机的出现,20世纪90年代,燃料电池作为一种新能源技术在能源和环保等方面的优越性,迎来了又一个发展高峰,受到世界各国的高度重视,被认为是21世纪首选的高效、洁净的发电技术。21世纪随着相应关键材料和新工艺的开发应用,使得燃料电池技术得到加速发展,燃料电池系统相继在宇航、军事、交通等各领域中得到逐步应用。燃料电池技术的发展至今已有170多年的历史,目前燃料电池车也成为各国竞相研究的焦点,已有各类燃料电池车问世,便携式的燃料电池设备已经进入了商业化阶段^[3-5]。

燃料电池不受卡诺循环限制,能量转换效率高,环境友好,可靠性高、适应能力强,

既可以集中供电，也适合分散供电。根据电解质的不同，燃料电池分为^[2,4]：碱性燃料电池（Alkaline Fuel Cell, AFC）、磷酸型燃料电池（Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC）、熔融碳酸盐燃料电池（Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC）、固体氧化物燃料电池（Solid Oxide Fuel Cell, SOFC）及质子交换膜燃料电池（Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, PEMFC）等。其中，PEMFC 由于其在功率密度和操作温度等方面具有高竞争力而被认为是 21 世纪最有希望的能源转换技术之一。

1.2 质子交换膜燃料电池

1.2.1 质子交换膜燃料电池发展简史

美国通用电气公司（General Electric Inc. GE）是最早研究 PEMFC 的机构^[6]。20 世纪 60 年代，GE 为美国国家航空和宇航局（NASA）研制开发出以离子交换膜为电解质隔膜的 PEMFC 电池组，并首先将这种 PEMFC 用于双子星座航天飞行^[7]。1983 年，加拿大国防部资助了巴拉德电力系统公司进行 PEMFC 的研究。在加拿大、美国等国科学家的共同努力下，全氟磺酸型质子交换膜、碳载铂催化剂等关键材料得到了极大的发展和应用，因此 PEMFC 的研究也取得了突破性进展^[2]：采用薄（50~150 μm ）的高电导率的 Nafion 和 Dow 全氟磺酸膜及 Pt/C 代替纯铂黑，在电极催化层中加入全氟磺酸树脂，实现了电极的立体化，并将阴极、阳极与膜热压到一起，组成电极-膜-电极“三合一”组件，这种工艺减少了膜与电极的接触电阻，并在电极内建立起质子通道，扩展了电极的三相反应界面，增加了 Pt 利用率，不但大幅度提高了电池性能，而且使电极的铂载量降低至 0.5 mg cm^{-2} ，电池输出功率密度高达 0.5~2 W cm^{-2} 。90 年代以来，在 PEMFC 各关键材料性能提高、催化剂价格与使用量降低以及电堆功率密度提高因素的带动下，PEMFC 逐渐具有了商业竞争能力，PEMFC 的研究逐渐成为诸类燃料电池研究中的主流，其以可室温快速启动运行、无电解液流失、寿命长、功率密度高、模块化、操作方便等突出优点，引起了世界各发达国家和各大公司高度重视，并投巨资发展这一技术。美国政府将其列为对美国经济发展和国家安全至为关键的 27 个关键技术领域之一；加拿大政府将燃料电池产业作为国家知识经济的支柱产业之一加以发展，处于领先地位的加拿大 Ballard 公司已经开始出售商业化的各种功率系列的 PEMFC 装置；美国三大汽车公司（GM, Ford, Chrysler）、德国的 Daimler-Benz、日本的 Toyotomotor 等汽车公司均投入巨资开发 PEMFC 汽车。自 20 世纪 90 年代中期我国开展 PEMFC 的研究以来，

目前国内从事 PEMFC 研究的主要单位有中国科学院大连化学物理研究所、清华大学、天津大学、华南理工大学、北京绿能飞驰电源技术有限公司、上海空间电源研究所、上海神力科技有限公司等很多单位,经过一二十年的积累与发展,取得了很多突破性进展,总体水平与先进国家的差距正在逐步缩小。

PEMFC 不仅可用于建设分散电站,也特别适用于作可移动电源,是电动车和不依靠空气推进潜艇的理想电源之一,是军、民通用的一种新型可移动动力源,具有极其广阔的应用前景^[4,8-12]。至今全球已有数百台以 PEMFC 为动力的汽车、潜艇、电站在国内外示范运行^[3,4],如美国 GE 公司最新的零油耗、零污染的雪佛兰 Equinox 氢燃料电池车加速从 0 到 100 公里需费时 12 s,最高时速可达 160 km h⁻¹;2008 年北京奥运会上,一批以 PEMFC 为动力源的大巴投入了使用。

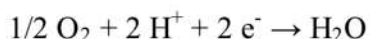
目前 PEMFC 的关键技术已基本成熟,部分产品已经投入市场,但最大的问题之一是成本太高,其价格还远远没有达到实际应用的要求,还有就是耐久性不高,从而限制了 PEMFC 的大规模商业化^[4]。影响 PEMFC 成本的两大因素是材料价格昂贵和组装工艺没有突破,例如使用贵金属铂作为催化剂;昂贵的质子交换膜及石墨双击板加工成本等,导致目前 PEMFC 成本约为汽油、柴油发动机成本的 10~20 倍。PEMFC 要作为商品进入市场,必须大幅度降低成本,这有赖于 PEMFC 关键材料价格的降低和性能的进一步提高。

1.2.2 质子交换膜燃料电池结构及工作原理

PEMFC 一般以全氟磺酸型固体聚合物膜为电解质,碳负载 Pt 或其合金为电催化剂,氢或净化重整气为燃料,纯氧或空气为氧化剂,带有气体流动通道的石墨或表面改性的金属板为双极板。PEMFC 的工作原理^[2]如图 1-1 所示。阳极催化层中的氢气在催化剂的作用下发生电极反应,离解成为质子和电子:



该电极反应产生的电子经外电路到达阴极,氢离子则通过质子交换膜到达阴极。氧气与氢离子及电子在催化剂的作用下在阴极发生还原反应生成水:



生成的水不稀释电解质,而是通过电极随反应尾气排出。

由图 1-1 所示,PEMFC 由电催化剂、电极(阳极与阴极)、质子交换膜、双极板等关键材料和部件组成。其中,双极板在 PEMFC 中起支撑、集流、分隔氧化剂和还原剂

并引导氧化剂和还原剂在电池内电极表面流动的作用；而气体扩散层（Gas Diffusion Layer, GDL）、催化层（Catalyst Layer, CL）以及质子交换膜（Proton Exchange Membrane, PEM）组成膜电极（Membrane Electrode Assembly, MEA），其基本结构如图 1-1 放大部分所示，MEA 是 PEMFC 的电化学心脏。

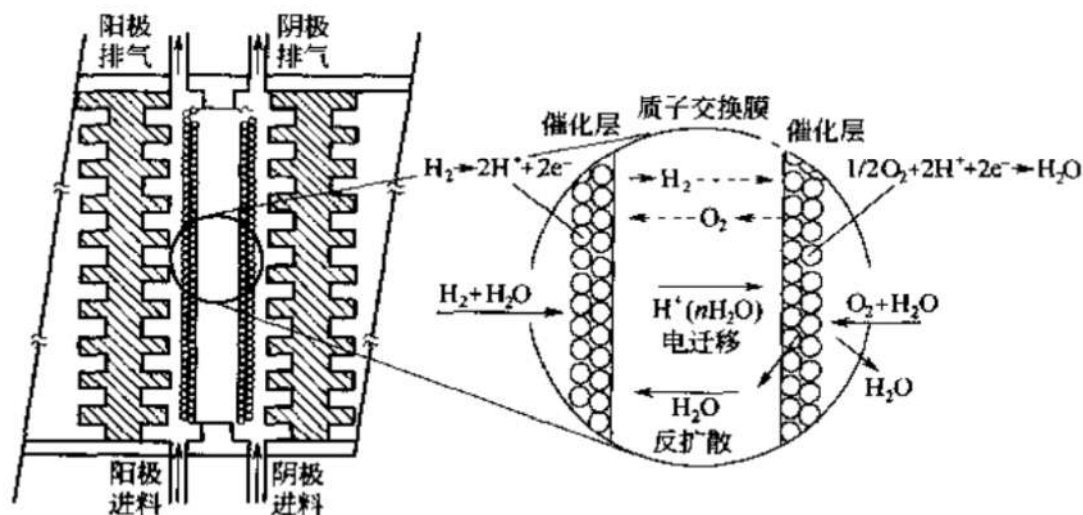


图 1-1 PEMFC 的工作原理示意图^[2]

Fig.1-1 Principle of PEMFC^[2]

1.3 质子交换膜燃料电池膜电极

如前所述，MEA 由 GDL、CL、PEM 组成。其中，GDL 作用是支持催化层，收集电流，并提供电化学反应所需的气体扩散通道，质子、电子迁移通道以及产物水的排出通道；CL 是发生氧气还原和氢气氧化反应的场所，是 MEA 的核心部分；PEM 在隔离阴阳极反应气体和电子的同时实现电解质的质子传导，其各项性能会直接影响到 PEMFC 的性能和寿命。因此，MEA 是电化学反应发生的最终场所，提供反应所需的气体扩散通道，质子、电子迁移通道，以及产物水的排出通道。因此 MEA 对整个电池的性能、成本和寿命都有着至关重要的影响，这就要求其组成部件的材料和结构能够满足相应的功能。高性能的 MEA 应具有以下特征^[2,13]：

(1) 从气体扩散的角度考虑，GDL 越薄就越有利于传质和减小电阻，但又要同时考虑对 CL 的支撑和强度的要求，以及对水热平衡的管理要求。因此要求 GDL 要有高的电导率和孔隙率以利于反应气和水的排出，从而减小与催化层的接触电阻和降低气体和液体的传质阻力，还要有良好的热传导和耐腐蚀性能。

(2) CL 是氧气还原和氢气氧化反应的场所，为保证电极两侧有足够大的电势差，

使电极反应在平衡电势附近进行快速的反应,要求催化剂具有高电催化活性,具有反应气、质子和电子的传递通道,良好导电性以及大比表面积,降低贵金属的用量,提高催化剂的利用率,从而降低 MEA 的成本。

(3) PEM 提供了质子从阳极传递到阴极的通道,还起到防止阴、阳极短路和反应气互串的作用。膜要具有高的质子传导性,化学稳定性好,热稳定性好,气体燃料渗透率低,价格低廉。

MEA 是 PEMFC 的核心组件,要实现 PEMFC 的商业化,不仅要求 MEA 要有可靠的性能和合理的价格,而且要有较宽的操作范围,以适应不同的环境条件。因此当前 MEA 的发展趋势主要集中在两个方向:一是开发低铂甚至超低铂载量并具有高性能的 MEA,以降低 PEMFC 的催化剂成本。因此,低铂载量膜电极一直是膜电极研究的主要方向;二是开发适用不同环境条件的膜电极,特别是在低湿度或较高电池温度条件下。因此,开发高性能的免增湿膜电极是 MEA 研究的另一个热点,因为它不仅能适应在相对湿度较低情况下运行,同时又能简化整个 PEMFC 系统,从而降低成本。

1.3.1 低铂载量膜电极的国内外研究进展

MEA 中的催化层中所使用的电催化剂,它不仅要具有很高的催化活性,能够通过降低阴极的过高电位来加快 O_2 的还原速度及催化 H_2 的氧化进程,还要能够抗催化剂 CO 及一些污染物中毒。目前 PEMFC 主要使用 Pt 系催化剂,而 Pt 是稀有贵金属,资源有限,价格昂贵,含 Pt 催化剂在 MEA 成本中占有很大比例,而 MEA 约占 PEMFC 总成本的 40%^[14],这给 PEMFC 的发展带来了巨大的成本压力。因此,降低 MEA 催化剂成本的主要研究方向,是通过改进和开发新的 MEA 制备技术制备出高性能的低 Pt 载量 MEA,以降低单位电极面积的 Pt 载量、提高 Pt 的利用率。这对于有效降低 PEMFC 的成本,促进其发展及商业化进程将具有十分重要的意义^[7,15],美国能源部(U.S. DOE)2015 年对于实际应用中 PEMFC 使用的 Pt 载量的目标 0.2 mg cm^{-2} ,而目前 3 M 公司使用 PtCoMn 合金催化剂已经成功将 Pt 载量降低至 0.15 mg cm^{-2} 的水平^[16]。

美国洛斯阿拉莫斯国家重点实验室(LANL)和德州农工大学(TTAMU)的电化学系统和氢研究中心的研究人员为使 Pt 靠近电极的外表面,在电极的外表面用物理溅射沉积技术涂上一层 Pt,电极性能得到提高^[17]。Hang 等人^[18]在此基础上,进一步研究了在质子交换膜上真空溅射 Pt 的载量、Pt 与 Nafion 交替层数对 MEA 性能的影响,发现随着沉积层数的增加以及每层 Pt 厚度的减小,MEA 的性能得到改善。O'Hayre 等人

[19]采用溅射方法在氩气气氛下制备了一种超低铂载量 MEA，制得的 MEA 只包含直接溅射到膜上的超薄溅射 Pt 层，没有碳墨水、粘结材料、Nafion 溶液等其它试剂，制备过程得以简化，同时形成了一个良好的膜-催化剂表面。Pt 载量低至 0.04 mg cm^{-2} 时，其 MEA 电池性能与商业的 Pt 载量 0.4 mg cm^{-2} 的 MEA 性能相当，输出的最大功率为商业 MEA 的 3/5。该方法虽然使得膜与催化剂的界面接触好、Pt 载量低、Pt 利用率高，且成本降低，但 Pt 层较致密、不利于水传输，对电池性能产生不利影响，也不易实现商业化。

E.J.Taylor^[20]等科研人员首先提出了电化学沉积法制备 MEA 的工艺：在经 PTFE 憎水处理的 GDL 上浸渍 Nafion 溶液，待 Nafion 溶液干后，浸入含有 Pt^{2+} 的电解槽中，通过 Nafion 的阳离子交换特性，把 Pt 电化学沉积在 GDL 上。其目的是把 Pt 定域在离子和电子的接触区域，从而提高了 Pt 的利用率，使 Pt 铂量降低至 0.15 mg cm^{-2} 。Thompson 等^[21]通过两步将 Pt 电沉积到电极上：第一步把 Pt^{2+} 浸渍到预成形的电极上，然后在 H_2SO_4 中进行稳压还原。Pt 一旦被还原，Nafion 又变为质子状态，因此这个过程可以多次重复，使得 Pt 载量可降至 0.039 mg cm^{-2} 。电化学沉积法制备 MEA，Pt 利用率高、催化活性高，工艺简单、电极成本低，但是 Pt 颗粒粒径比较大，从而降低了 MEA 的面积。

S.Y.cha 等人采用等离子体散射技术在 Nafion 膜两侧直接沉积一层超薄 Pt 层，Pt 载量低至 $0.1043 \text{ mg cm}^{-2}$ 。这种技术使得 Pt 和 Nafion 膜紧密接触，不仅扩大了气体的三相反应面积，而且也增大了离子导电率，使得 Pt 的利用率提高了近 10 倍^[22]。

Chang 等人^[23]以氩气或者氩气和氦气的混合气为载气，采用直流电磁溅射法把所产生的纳米级 Pt 颗粒沉积到质子交换膜上，之后使用电弧放电法将碳粒子沉积到膜上，或是用直流电磁溅射法同时沉积纳米级 Pt 颗粒和碳粒子到质子交换膜上，最后与碳纸热压得到 MEA。该方法制得的催化层厚度在 10~100 nm，Pt 颗粒粒径 2~10 nm，当 Pt 载量为 0.06 mg cm^{-2} ，碳载量为 0.6 mg cm^{-2} 时，0.7 V 时的电流密度为 500 mA cm^{-2} ，优于将商业催化剂溅射到碳纸上所得到的 MEA 性能。

Khan 等人^[24]采用 Pt 溶胶制备了低 Pt 载量的膜电极。它们柠檬酸盐及甲醇制备 Pt 溶胶，只需将溶胶蒸发直接将 Pt 沉积至质子交换膜上，过程简单、可控。XRD 显示，沉积的 Pt 粒子的大小与溶胶中的粒子几乎相同。这样制备的电极显示出很好的活性，几乎跟 Pt/C 催化剂制备的膜电极性能相同。

Saha 等人^[25]于 2006 年报导了一种改进的双离子束辅助沉积法制备 MEA 技术。双

离子束沉积是一种带离子束轰击的物理气相沉积,他们说该方法可以克服以上几种方法所带来的限制,且用该方法制备的 MEA 总 Pt 载量低至 0.08 mg cm^{-2} ,其 Pt 的利用率达到了 0.297 kW g^{-1} 的水平。

徐磊敏等人^[26]采用了一种简单新型的光照下直接涂装技术,成功制备出了高性能的超低 Pt 载量膜电极,同时该技术成功地解决了质子交换膜容易溶胀变形等问题,制备过程操作方便,设备简单。阴阳极的铂载量可分别低至 0.12 mg cm^{-2} 和 0.04 mg cm^{-2} ,催化层厚度分别仅为 $3.8 \text{ }\mu\text{m}$ 和 $1.1 \text{ }\mu\text{m}$,并且催化层与膜结合十分紧密;分别采用高纯氢和压缩空气做为燃料及氧化剂,该超低 Pt 载量膜电极在电池温度为 $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$,加湿温度为 $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下, 0.6 V 时的电流密度可高达 1 A cm^{-2} ,达到国际先进水平。

此外,科研工作者们还通过改变催化层结构来降低 Pt 载量、提高 Pt 的利用率和提高 MEA 的性能^[27-35]。

Kim 等人^[30]采用构筑不同含量 Nafion 分层方法制备 MEA,靠近质子交换膜侧的 CL 的 Nafion 含量比靠近 GDL 的高。该方法制备的 MEA 在大电流密度区域的电池性能要比普通的均匀 Nafion 含量的 MEA 性能好。

Xiong 和 Manthiram^[36]用一种改进的薄层催化剂技术制作了超低铂载量的 MEA (Pt 载量为 0.1 mg cm^{-2}):将水和 Nafion 溶液混合后形成催化剂浆料,浆料中不加入任何有机溶剂,之后将浆料涂覆于膜两侧而形成 MEA,最后经特殊的低温热处理。测试结果表明这种方法制作的超低 Pt 载量催化层具有很高的 Pt 利用率和催化活性,最大功率密度可达到 714 mW cm^{-2} 。

苏华能等^[37]采用“双催化层”技术制备出了一种高性能超低铂载量 MEA:通过使用两种不同 Pt 含量的催化剂制备双催化层结构阴极,将高 Pt 含量催化剂用在内层以集中 Pt,而低 Pt 含量催化剂用在外层以保持一个合适的催化层厚度。该 MEA 的阴、阳两极铂载量分别可低至 0.12 mg cm^{-2} 、 0.04 mg cm^{-2} ,在 0.65 V 时的电流密度仍高达 0.73 A cm^{-2} 。

1.3.2 免增湿膜电极的国内外研究进展

PEMFC 普遍采用固体聚物质子交换膜(Nafion 膜)作为电解质,在水存在的情况下,质子在 Nafion 膜中以水合氢离子的形式在静电吸引和电位差作用下,从阳极传导到阴极^[4,38]。Nafion 膜的质子传导率与其含水量密切相关,含水量越高,质子传导率就越高,MEA 的电池性能就越好。因此对于 PEMFC 而言,保持 Nafion 膜充足的水含

量十分重要,在排放阴极生成水的同时,还需要对进入电池的反应气体进行适当的增湿处理。目前,PEMFC 增湿技术主要包括^[39]:外增湿,内增湿和自增湿。外增湿是指在反应气进入到电池前,通过电池外部附加的增湿系统来实现对燃料气体的增湿;内增湿(相对于外增湿)是指在电堆内部通过改进电池或 MEA 的结构,使电堆实现增湿,常用的内增湿方法是采用膜增湿器;自增湿则是通过对 MEA 催化层或 Nafion 膜或整个 MEA 结构进行一定改造,使得 MEA 具有免增湿的能力,从而去掉辅助的加湿单元,使其成为简单方便的移动发电装置^[40-44]。相对于外增湿和内增湿技术来说,由于自增湿不需要使用附加的增湿设备,而减少了整个 PEMFC 系统的复杂性,降低了成本,对推动 PEMFC 的商业化具有重要的意义。

20 世纪 90 年代初,Watanabe 等学者^[45]首次提出在 Nafion 膜中安置毛细血管的方法为电池提供水分实现 MEA 的免增湿。但这种在膜中安置毛细血管方法也会增加系统的复杂性,所以之后经过科学家们的努力,MEA 的免增湿技术取得了突破性进展,主要有两种思路:

(1) 对 Nafion 膜进行改性或者采用薄的 Nafion 膜来实现 MEA 的免增湿。

Watanabe 等人^[46]采用化学镀方法将 Pt 颗粒或 Pt 与亲水性氧化物 SiO_2 、 TiO_2 在 Nafion 溶液中高度分散重铸成膜,Pt 颗粒催化渗透进入膜的 H_2 和 O_2 复合成水,为膜增湿;而亲水性氧化物作用是当 PEMFC 在低电流密度工作时吸收水,在高电流密度工作时释放水,调节膜内的水平衡。电池测试表明这种复合膜在常压、 O_2 不增湿, H_2 增湿温度为 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下具有较好的性能及稳定性,在电流密度为 900 mA cm^{-2} 时,电池的功率密度达到 630 mW cm^{-2} 。但这种做法由于 SiO_2 、 TiO_2 等无机亲水性氧化物不导电性,掺杂到 Nafion 膜中会降低膜的导电性,使得 MEA 性能下降。H.K.Lee 等^[47]在 Nafion 112 膜中采用浸渍还原 Pt 和原位沉积 ZrP 的方法,制备了 Pt/ZrP/Nafion 免增湿复合膜。实验结果表明 ZrP 的加入提高了复合膜在高温下的自增湿性能和稳定性,这主要归功于层状结构的 ZrP 良好的保水能力和质子传导率。Liu F.Q.等^[48]将 Nafion 和 Pt/C 催化剂的混合溶液浇铸到多孔 PTFE 薄膜上,制备了 Nafion/PTFE/Pt-C 复合膜,实现了 MEA 的免增湿。复合膜中 Pt/C 催化剂颗粒在重力的作用下在膜内沉降并形成了一定的梯度,且 Pt/C 免增湿层靠近阳极侧,并不是贯穿整个复合膜,这样就在一定程度上避免了短路电流的产生。T.H.Yang 等^[49]将全氟磺酸树脂在 $230\text{--}250\text{ }^\circ\text{C}$ 下热压成膜,并在一侧溅射一层 Pt,然后利用热压的方法将其和另一张全氟磺酸树脂膜粘结在一起,制成层状的免增湿复合膜: Pt 催化层位于复合膜的中间部分,避免了短路电流的产生,但 Pt 催化剂

层的加入又使复合膜中存在双层膜的接合界面,增大了电池内阻;另外复合膜需要溅射 Pt 层,使得制作成本较高。

大连物化所^[50]采用杜邦公司薄的 Nafion 112 膜,在反应气体逆流流动条件下,实现电池的免增湿稳定运行。Vengatesan 等人^[51]对杜邦公司的 Nafion 112 膜 (50 μm) 与再铸 Nafion 膜 (25 μm) 构筑的 MEA 在不同温度下的性能进行了对比研究,结果表明采用较薄的膜的 MEA 具有更好的免增湿性能。这种采用较薄的膜来实现免增湿是基于水的浓差扩散原理^[52]: PEMFC 中膜阴极侧水的浓度高于阳极侧,在浓差扩散作用下,水由膜的阴极侧向阳极侧反扩散,对于 Nafion 系列膜来说反扩散水的迁移量与膜的厚度成反比,即膜越薄,反扩散的水越多。但膜的强度却是与膜的厚度成正比,随着膜变薄,膜的使用寿命变短。

(2) 对阴阳极催化层的结构进行优化制备来实现 MEA 免增湿,主要通过阳极催化层中掺入亲水性物质,或在催化层与膜或扩散层之间构筑一个保湿层来达到免增湿的效果。

Ahn 等人^[53]采用不同 Ew 值 (1000, 1100) Nafion 溶液与一定量的 Pt/C 催化剂混合,喷涂在 GDL 上形成催化层,再在制得的催化层表面喷涂一层 Nafion 薄膜 (Ew = 1000) 形成电极,与 Nafion 112 膜热压成自增湿 MEA,考察了催化层内不同 Ew 值 Nafion 对 MEA 电池性能的影响。测试结果表明:与传统的用高 Ew 值 Nafion 制备的 MEA,催化层中采用吸水率和电导率较高、低 Ew 值的 Nafion 制备的 MEA 具有良好的吸收、保持水分的能力及更好的电池性能。

毛宗强等人^[54]用溶胶-凝胶法制备了超亲水性的 SiO_2 凝胶,经过双氧水灼烧酸化与干燥后,与 Nafion 溶液混合喷涂在电极与 Nafion 膜之间,制作出了一种新型的免增湿 MEA。实验结果表明: SiO_2 粉末表面具有很强的亲水能力,介于催化层与 Nafion 膜界面上的 SiO_2 颗粒增加了电极三相反应区的稳定性,增强了电池阴极生成水的反扩散作用,实现了无需外加湿的免增湿操作。Vengatesan 等人^[55]对将 SiO_2 加入 MEA 催化层中进行了研究,在高温测试结果表明:在阳极催化层加入 SiO_2 ,对电池的性能不利;而在阴极催化层中加入少量 SiO_2 ,MEA 的电池性能明显提高。他们认为在阳极加入不导电的 SiO_2 会降低质子传导率,而在阴极加入 SiO_2 会使电迁移阻力减小,从而增大了电荷转移动力。Tang 等人^[56]将 SiO_2 植入中孔碳中制备了一种 Pt/ SiO_2 -C 催化剂,然后制成膜电极,在电池温度 100 $^{\circ}\text{C}$, 30% 的相对湿度的条件下的最大功率密度达到了 456 mW cm^{-2} ,比 Pt/C 以及 Pt/XC-72 制备的膜电极的最大功率密度都要高。苏华能等^[56]采用其

课题组开发的一种新型的含有二氧化硅的 $\text{Pt/SiO}_2/\text{C}$ 催化剂做为阳极催化剂，制备了一种具有很高免增湿性能的 MEA，在电池温度 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 、相对湿度为 28% 的低湿度条件下，采用含有 10 wt.% 二氧化硅的 $\text{Pt/SiO}_2/\text{C}$ 制备的 MEA 表现出非常好的电池性能和优越的低湿度稳定性：在 28% 相对湿度下经过 120 小时测试， 0.6 V 时电流密度维持在 0.65 A cm^{-2} 左右，没有明显的衰减。

Han 等人^[57]在阳极催化层和 Nafion 膜之间构筑了一层 $\text{SiO}_2/\text{Nafion}$ 做为保水层，考查了 MEA 的免增湿性能。结果表明 SiO_2 含量为 6% 时，在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 不增湿的条件下，电池性能最好。王诚等人^[58]采用亲水氢电极和疏水氧电极与 Nafion 112 膜热压，成功制备了一种非对称式免增湿 MEA，在电池温度 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 、反应气 0.2 Mpa 及不增湿条件下，电池的最高功率密度达到了 115 mW cm^{-2} 。

除了赋予电解质膜或 MEA 催化层免增湿能力外，通过特殊的电池结构设计同样也能使得 MEA 实现免增湿。Wang 等人^[59]设计组装了一种新型结构的免增湿 MEA，该 MEA 在活性区域具有水传输区（water transfer region, WTR），阴极生成的过剩的水可通过 WTR 向阳极传输，通过这种方式达到湿润 Nafion 膜和加湿 H_2 的目的。电池性能测试表明该免增湿 MEA 在 0.5 V 时的功率密度为 85 mW cm^{-2} ，是传统 MEA 的 2 倍。Ge 等人^[60]把两片聚乙烯醇吸水海绵分别放在阴极侧流场的上、下部，吸收阴极生成的水来润湿进口处干燥的空气，从而实现 MEA 免增湿，其结构如图 1-2 所示。

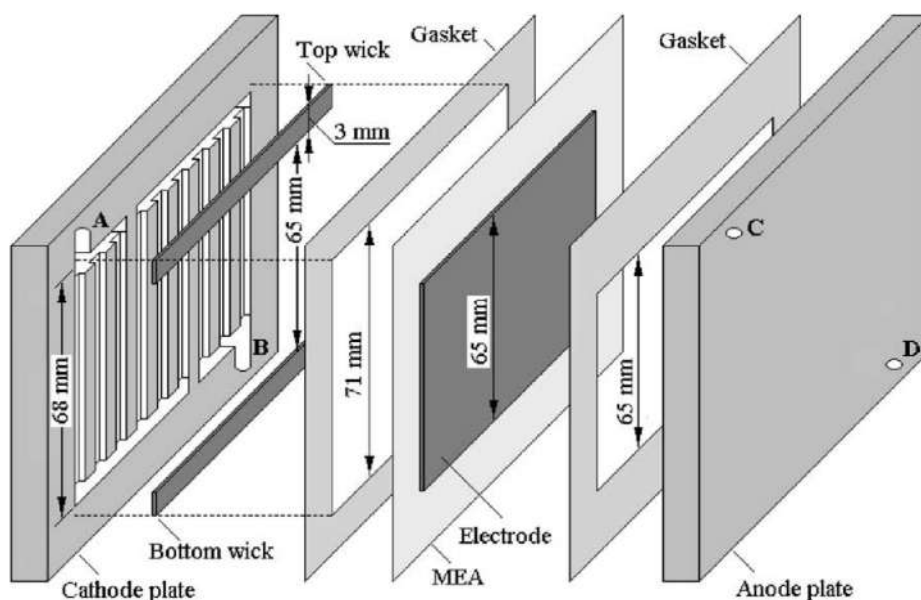


图1-2 利用吸湿绵内增湿电池结构示意图^[60]

Fig.1-2 Schematic of the cell structure with two strips of absorbent wicks^[60]

1.3.3 低铂载量免增湿膜电极面临的挑战和展望

利用先进设备来制备低铂载量膜电极,虽然能有效降低 Pt 载量和提升 MEA 的电池性能,但是在引进这些高新仪器的同时也增加了 MEA 的制备成本,不利于 MEA 的商业化。因此一种简单、直接、有效制备低 Pt 载量 MEA 的技术仍是人们要追求的目标。

对于免增湿 MEA,在免增湿催化层设计中,将亲水性氧化物颗粒掺入到膜电极阳极能够促进电池阴极生成水的反扩散,从而使 MEA 能获得很好的免增湿效果,但这种方法也值得商榷^[61-65]:由于这些亲水性颗粒只是简单的掺入在催化层中,因此在 MEA 工作时存在容易流失或团聚的问题,也不利于 PEMFC 的长期稳定运行。另外,简单掺入这些不导质子又不导电子的氧化物颗粒,也会降低整个 MEA 的导电性和减弱催化层与膜之间的界面接触;而开发免增湿复合膜来实现 MEA 的免增湿是当前研究最多和最直接有效的方式,虽然许多方法都被证实了能获得较好的自增湿效果,但同样也存在一些问题^[66-68]:例如,在膜中物理嵌入亲水性氧化物,由于球形催化剂颗粒表面周围产生的局部应力而引起的水浓度梯度,会降低膜的强度。此外,复合膜各材质之间溶胀系数和热膨胀系数的差异,无机氧化物和有机膜之间的兼容性差,电池长期运行会导致 MEA 开裂;且引入的 Pt 纳米粒子很难均匀地分散在 MEA,电池长期运行的话可能形成连续的电子传导路径,导致电池因自放电而失效。因此,在今后的免增湿 MEA 研究中,开发更加稳定的免增湿复合膜以及提高免增湿催化层的稳定性将是免增湿 MEA 的一个主要发展趋势。

PEMFC 虽然发展迅速,但始终一直有两个互相缠绕的问题束缚着其向更广阔的领域发展,即成本和寿命。降低 PEMFC 膜电极的 Pt 载量以及实现膜电极的免增湿都能大幅度降低 PEMFC 的成本,但是目前取得的成果离 PEMFC 大规模商业化应用的要求还有相当大的距离。因此,制备低成本高性能低铂载量免增湿膜电极是研究者一直追求的目标。我们相信,随着膜电极低铂载量免增湿技术的不断突破,PEMFC 将在汽车、电站和小型移动电源等领域具有更广阔的应用前景,必将极大地推动燃料电池技术的发展和产业化进程。

1.4 本课题的研究目标及内容

为了在实际应用中降低 PEMFC 的成本及提高 PEMFC 在低湿度或较高电池温度条件下的适用性,在借鉴前人的研究成果和大量探索工作的基础上,本课题进行了 PEMFC

低铂载量免增湿膜电极的制备研究，具体的研究内容包括如下几部分：

(1) 研究了低铂载量膜电极的制备技术，考察膜电极催化层的制备方法和组成优化、膜电极的后处理工艺及 PEMFC 运行的条件参数对膜电极电池性能的影响；

(2) 在低铂载量膜电极的制备技术优化基础上，研究开发了一种由实验室自制的新型 $\text{Pt/RuO}_2\text{-SiO}_2\text{/C}$ 阳极复合催化剂构筑的新型免增湿膜电极，考察了 $\text{Pt/RuO}_2\text{-SiO}_2\text{/C}$ 阳极复合催化剂中不同 RuO_2 含量对膜电极的电池性能和免增湿运行性能及稳定性等的影响，期望能够获得更高的电池性能和更好的免增湿稳定性；

(3) 研究了以实验室自制的 PWA/Nafion/PTFE 复合膜构筑的膜电极，考察了在气体完全增湿及不增湿条件下 PWA/Nafion/PTFE 复合膜中 PWA 含量对其相应的膜电极电池性能的影响，期望能够获得具有一定免增湿能力的膜电极；

(4) 在得到最优化的 PWA 添加量的基础上，进一步对比研究了同时掺杂 PWA 和 SiO_2 的 $\text{SiO}_2\text{/PWA/Nafion/PTFE}$ 复合膜构筑的膜电极，考察了操作条件（气体增湿湿度和电池温度）对其相应的膜电极电池性能的影响，期望其在低湿度或完全不增湿条件下具有更高保水性能。

第二章 实验部分

2.1 实验主要仪器及材料试剂

2.1.1 主要仪器

实验常用主要仪器见表 2-1。

表 2-1 实验常用仪器设备

Table 2-1 A list of equipments

仪器名称	型号	生产厂家
恒温磁力搅拌器	JB-2	上海雷磁新泾仪器有限公司
电热鼓风干燥箱	9073B-1	上海福玛实验设备有限公司
数控超声波清洗器	EQ-300DE	昆山市超声仪器有限公司
数显恒温水浴锅	HH-1	常州澳华仪器有限公司
箱形高温电阻炉	SX-25-12	长沙华光电机厂
电阻炉温控制器	DRZ3	长沙华光电机厂
管式电炉	SRJK-1-9	南京电炉厂
燃料电池测试装置	SN#157559	美国 Arbin 仪器有限公司
和泰-圣斯特实验室超纯水系统	Master-S	上海和泰仪器有限公司
粉末压片机	769YP-15A	天津市科器高新技术公司
精密电子天平	HR-120	A&D Company
X 射线衍射仪	XD-3A	日本岛津
电化学工作站	IM6/IM6e	德国 Zahner Mebtechnik 公司

2.1.2 主要材料试剂

实验主要材料与化学试剂见表 2-2。本课题中所有工作所使用的国产化学试剂均为分析纯，实验自制的部分试剂材料具体见各章。

2.2 气体扩散层的制备

碳纸的疏水化处理：先将碳纸裁剪成 2.5 cm* 2.5 cm 的小块，之后将碳纸置于乙醇

中处理，以除去碳纸表面有机物杂质，干燥后用一定浓度的 TEFLON 乳液（PTFE）浸渍即进行疏水化处理，70 °C 恒温干燥后在 300 °C 以上温度下焙烧 0.5~1 个小时。PTFE 的载量采用称重法测定，通过计算碳纸处理前后的重量差即可算出 PTFE 的负载量。

扩散层混合浆料的配制：将一定量的 VulcanXC-72 碳粉、PTFE 和异丙醇混合，搅拌和超声分散 30 min 后备用。

气体扩散层的制备：将混合浆料均匀喷涂到疏水化处理过的碳纸一侧，70 °C 恒温干燥后在一定温度下焙烧 0.5~1 个小时。

表 2-2 实验材料与化学试剂

Tab.2-2 Experimental materials and chemical reagents

试剂材料	生产商/ 供应商
碳粉（VulcanXC-72）	Cabot, 美国
碳纸	TGP-H-120, Toray, 日本
Nafion 212 膜	DuPont, 美国
5 wt. % Nafion 溶液	DuPont, 美国
TEFLON 乳液	DuPont, 美国
40 wt.% Pt/XC-72R 催化剂	AC4100, Johnson Matthey, 美国
硫酸	广州市东红化工厂
过氧化氢	国药集团化学试剂有限公司
乙醇	国药集团化学试剂有限公司
异丙醇	国药集团化学试剂有限公司
Pt/RuO ₂ -SiO ₂ /C 系列催化剂	实验室自制，具体见第四章
Nafion/PTFE 复合膜	实验室自制，具体见第五章
PWA/Nafion/PTFE 系列复合膜	实验室自制，具体见第五章
SiO ₂ /PWA/Nafion/PTFE 复合膜	实验室自制，具体见第五章

2.3 膜电极的制备

膜的预处理：首先用 5 wt.% 的双氧水在 80 °C 的恒温下处理 1 小时，以除去 Nafion 膜表面的有机和无机杂质；用二次蒸馏水多次洗涤，将 Nafion 膜表面残留的双氧水洗

净；之后将 Nafion 膜放在 80 °C 的 5 wt.% 的硫酸溶液中恒温处理 1 小时，使其重新质子化；最后用二次蒸馏水将 Nafion 膜表面残留的硫酸洗涤干净，干燥备用。

催化剂浆料的配制：根据不同阴阳极 Pt 载量需要，计算称取一定量的催化剂，添加适量的 5 wt.% Nafion 溶液和异丙醇，超声搅拌 30 min，得到分散均匀的催化剂浆料。

膜电极的制备：本课题大部分工作都是采用课题组发明的光照下直接涂装技术^[26]，将催化剂浆料直接涂装到预处理好的 Nafion 膜两面。这种直接涂装技术能在 Nafion 膜基本无溶胀变形的情况下完成催化剂浆料的涂装，也不需要 Nafion 膜进行 Na^+ 交换预处理或者后处理即可一步完成。涂装好的膜电极置于 70 °C 恒温干燥后备用。

2.4 单电池的结构及组装

按图 2-1^[69]所示，将制备好的膜电极组装成单电池，膜电极的有效活性面积是 5 cm^2 。

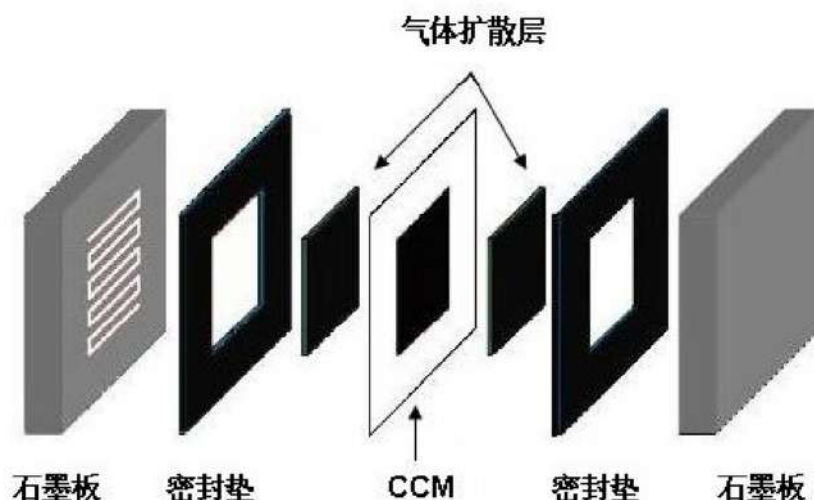


图 2-1 单电池结构简图^[69]

Fig.2-1 Single PEMFC schematic^[69]

2.5 膜电极的表征

2.5.1 X 射线衍射分析

本实验采用日本岛津公司生产的 XD-3A 型 X 射线衍射仪对实验室自制的复合催化剂进行 XRD 物相和结构分析，测试条件：Cu 靶，Ni 滤波，射线波长为 0.15418 nm，电压为 30 kV，电流为 30 mA，扫描步径：0.01 °/s，扫描速率为 4 °/min。

通过 Sherrer 公式^[89] (2-1) 计算得到催化剂平均晶粒的大小，比较催化剂晶粒的变

化。式中， d 为 Pt 粒子的平均粒径； λ 为 Cu 靶的入射波长； β 为测定晶面的半峰宽； θ 为测定晶面的 X 射线衍射角。

$$d = 0.9 \lambda / \beta \cos \theta \quad (2-1)$$

2.5.2 透射电子显微镜表征

本实验采用日本 JEOL 公司生产的 JEM-2010HR 型分析型透射电子显微镜进行 TEM 表征，观察 MEA 阳极催化层中催化剂的表面形貌及分散情况等。操作电压为 200 kV。

2.5.3 亲水性测定

本实验采用德国 Dataphysics 公司的 OCA 40 全自动接触角测量仪来测定膜电极阳极催化层的亲水性能。主要技术指标：采用悬滴法，超纯水用量为 5 mL；接触角测量范围：0~180°；视频系统测量精度为 $\pm 0.1^\circ$ 。

2.6 膜电极的评价

2.6.1 电池性能评价

表 2-3 燃料电池系统参数表

Table 2-3 Parameters of Arbin fuel cell testing system

参数	控制范围
阳极端气体流量	0.2 slpm-10 slpm
阴极端气体流量	0.4 slpm-20 slpm
加湿器温度	0 °C-110 °C
电池温度	0 °C-100 °C
气体压力	0 psi-100 psi
测试电流	0 A-200 A
测试电压	0 V-32 V
测试功率	0 W-1000 W

本课题的膜电极电池性能均采用美国 Arbin 公司燃料电池测试系统进行测试，系统简图见图 2-2^[69]。该系统使用的系统反应物为压缩空气和高纯氢，系统配置外部增湿系统，通过控制增湿器温度来得到不同的气体增湿效果。具体系统参数见表 2-3。测试前，

要先对 MEA 进行活化，活化结束后，再根据不同的实验条件改变测试系统的工作条件，待工作条件稳定后，控制电池不同的放电电流或电压，系统自动记录对应得到的电信号，自动完成电池的测试。测试结束后，导出实验数据，用 Origin 软件处理实验数据。

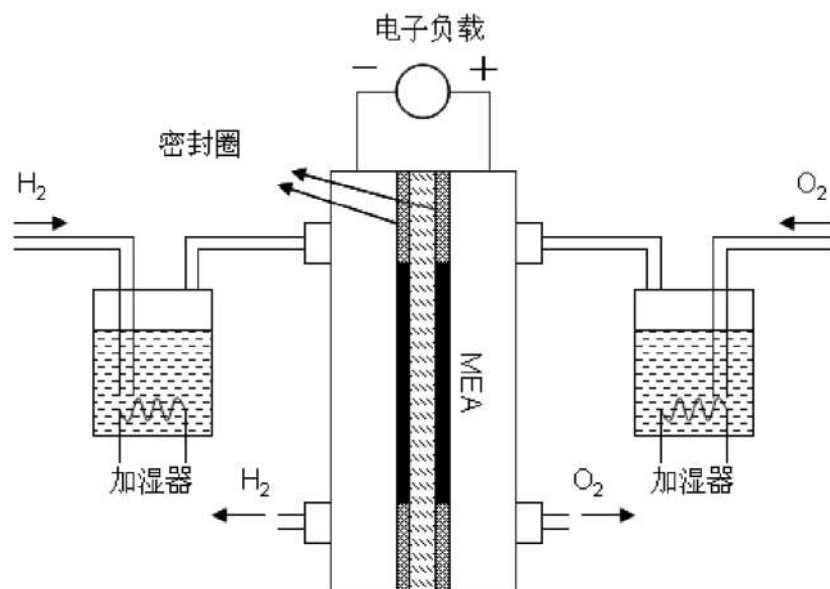


图 2-2 美国 Arbin 公司燃料电池测试系统结构简图^[69]

Fig.2-2 Arbin system schematic^[69]

2.6.2 交流阻抗分析及拟合

2.6.2.1 测试原理及模型分析

电化学交流阻抗谱（Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS），是一种以小振幅的正弦波电位为扰动信号来研究电极过程动力学和界面反应的重要电化学方法。EIS 具有频率范围广、对体系扰动小的特点，可用于单电池的信号分析过程，近年来已被越来越广泛应用于对 PEMFC 的性能评估、内部参数测定、运行条件优化及系统建模等方面的研究中^[70-88]。在测得电池的电化学阻抗谱的基础上，采用合适的等效电路对能斯特图（Nyquist）进行拟合，通过解析并确定等效电路中有关元件的物理意义和参数值，来进一步深入分析各电化学反过程对电池性能的影响。

本研究中我们通过 Arbin 公司的燃料电池测试系统控制电池的工作状态，由德国 ZHNER 公司 IM-6e 电化学工作站完成对电池的交流阻抗谱的测试，并采用图 2-3 所示的典型的等效电路^[74]来模拟 PEMFC 电极反应的各个电阻。其中，

R_t ---PEMFC 的欧姆电阻（ Ω ），对应 MEA 的总电阻和各部件之间的接触电阻，与

Nafion 膜、导电组件、Nafion 与催化层的接触程度等有关；

R_{ct} ---电荷转移内阻(Ω), 包括在三相反应界面的反应电阻及质子在催化层和 Nafion 膜中的传质阻力；

C_{dl} ---常相位角元件, 用它来代替电容更能说明电极的实际情况^[82]。

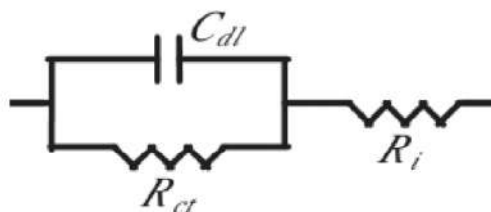


图 2-3 燃料电池等效电路模型^[74]

Fig. 2-3 Equivalent circuit of PEMFC ^[74]

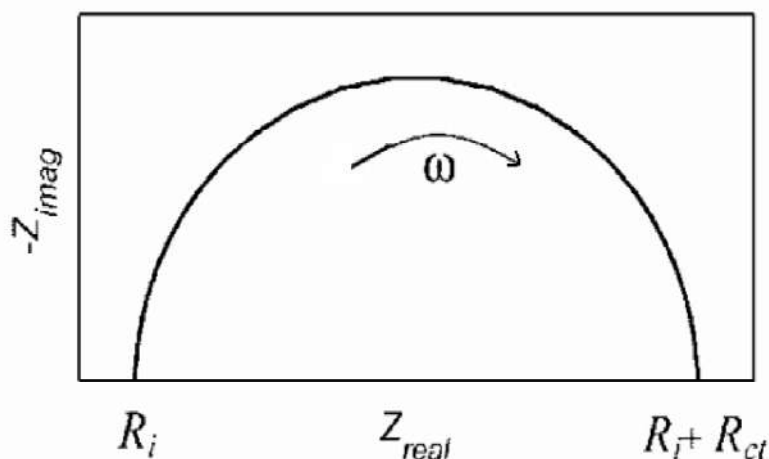


图 2-4 PEMFC 工作状态下的 Nyquist 谱图

Fig. 2-4 Measured and simulated impedance spectra of PEMFC under operating

2.6.2.2 实验装置

通过 Arbin 公司的燃料电池测试系统控制 PEMFC 的工作状态, 采用德国 ZHANER 公司 IM-6E 电化学工作站在 Arbin 测试系统上进行 EIS 测试, 数据由其 THALES 软件记录。测试时采用双电极体系, 由于氢气在阳极上的氧化的过电位可以忽略不计, 因此设计阳极为对电极和参比电极, 阴极为工作电极和感应电极; 频率测试范围在 0.1 Hz ~ 1 kHz, 模式设置在恒电压模式, 正弦波电位振幅为 5 mV; 采用从高频到低频的自动扫描模式。图 2-4 为 PEMFC 在工作状态下的 Nyquist 图, 结合图 2-3 的等效电路模拟可以获得关于 MEA 性能影响因素的信息。

第三章 低铂载量膜电极的制备工艺及运行条件研究

3.1 引言

目前 PEMFC 的关键技术已基本成熟,限制 PEMFC 商业化的最大障碍是成本太高。MEA 作为 PEMFC 的关键部件,其结构的优化和制备工艺是 PEMFC 研究中的关键技术,其性能的好坏既决定了 PEMFC 的工作性能,又影响 PEMFC 商业化程度。而 MEA 的性能不仅仅依赖于电催化剂的活性,而且还依赖于催化层中各成分的比例、催化层的结构、扩散层的憎水性能等,这些都与其制备工艺有关。因此,对 MEA 结构及制备工艺进行优化不仅对提高电池性能,而且对降低生产成本、加快商业化进程都具有重要的现实意义。另外,为使 PEMFC 工作时能达到一个最理想的工作状态,电池正常运行前,除需要对 MEA 进行活化处理外,PEMFC 运行时的条件参数的控制也直接影响到 PEMFC 的性能。本章中,我们主要对低铂载量膜电极催化层的制备方法、催化剂浆料组成优化,膜电极的后处理工艺及 PEMFC 运行条件进行了研究。

3.2 实验部分

3.2.1 催化剂浆料的配制

本章中实验所用的催化剂均为商业的 JM Pt/C (40 wt.% Pt) 催化剂。将催化剂粉末分散到 5 wt.% Nafion 和异丙醇的混合溶液中,超声分散 30 min 得到催化剂浆料。

3.2.2 膜电极的制备

本章工作中所用的质子交换膜均为商业的 Nafion 212 膜。除了采用本实验室具有专利权的光照下直接喷涂方法制备膜电极,还对比研究了真空吸附刷涂法制备膜电极的性能。真空吸附刷涂法制备 MEA 的装置如图 3-1 所示,将预处理过的膜组装到装置中后(真空度由与其连接的抽水真空泵提供),置于红外灯下,采用化妆笔刷,将催化剂浆料一点一点的刷到膜两侧。

3.2.3 膜电极的性能评价

采用美国 Arbin 公司的燃料电池测试装置来评估膜电极的单电池性能。阴阳极反应气体分别使用压缩空气和高纯氢,氢气流量为 $300\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$,空气流量为 $800\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ 。

在测试前，膜电极要先在电池温度为70℃，氢气和空气完全加湿、背压为30psi条件下活化3个小时。

采用德国 ZHANER 公司 IM-6E 电化学工作站测试膜电极的电化学性能，EIS 数据由其 THALES 软件记录，用 Zview 软件对 EIS 测得的数据进行模拟。频率测试范围在 0.1 Hz~3 kHz，模式设置在恒电压 0.7 V，正弦波电位振幅为 5 mV。

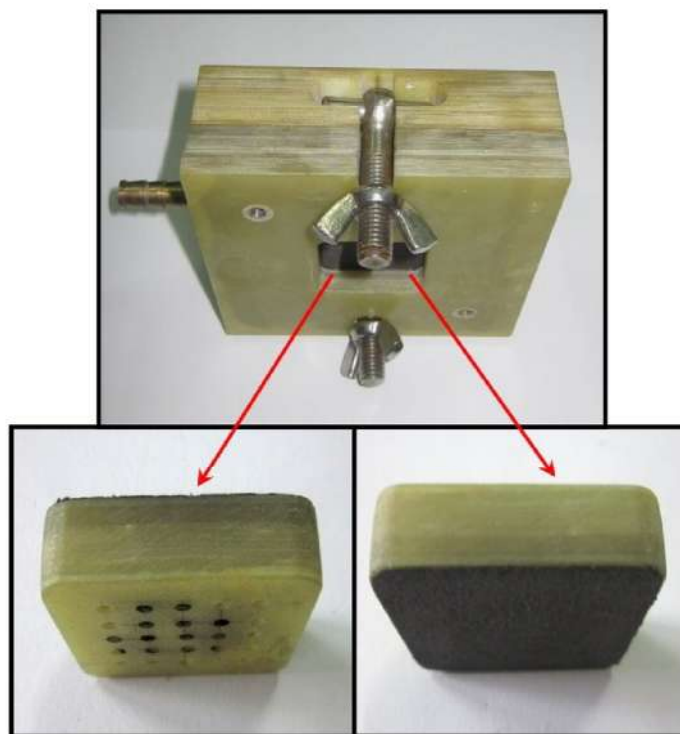


图 3-1 真空吸附刷涂装置

Fig.3-1 The device for Vac-sorb Brush-painting

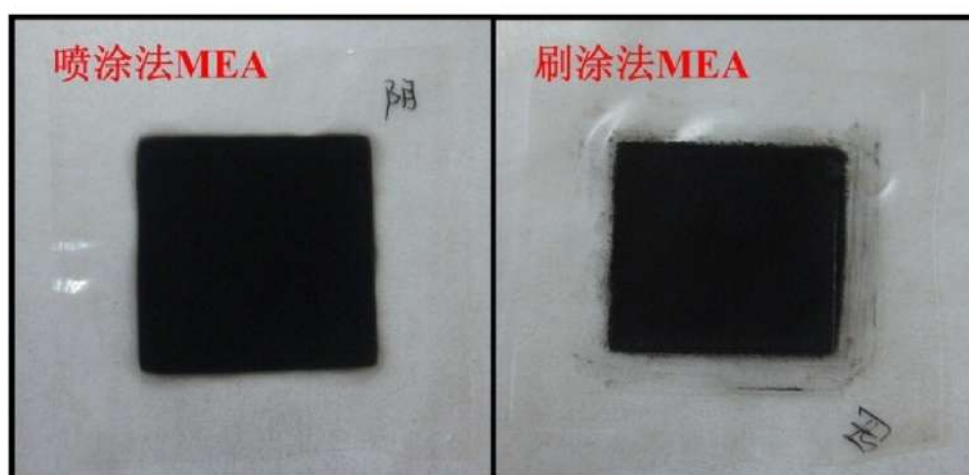


图 3-2 直接喷涂法与真空吸附刷涂法制备的 MEA 的实物图

Fig.3-2 Photographs of MEAs prepared by Brush-painting and Spraying

3.3 结果与讨论

3.3.1 膜电极催化层涂装方法对膜电极性能的影响

膜电极的催化层 (CL) 是发生电化学反应的最终场所, 是 MEA 的核心部分。不同的 CL 涂装方法对膜电极的性能影响很大, MEA 的稳定性、寿命和电堆内各单体的均一性, 也受到较大的影响。图 3-2 展现了真空吸附刷涂法与直接喷涂法制备的 MEA 的实物对比图。从表观上来看, 采用真空吸附刷涂制备的 MEA 的边缘存在浆料扩散现象, 这可能是由于用刷子蘸取的催化剂浆料较容易凝聚, 在红外灯的光照下还是不能及时的被转移吸附到膜的表面, 导致在刷涂的过程中浆料扩散到指定工作区域以外, 且通过观察发现刷涂完毕后 MEA 表面会有可见的一道一道的刷痕; 而直接喷涂法中浆料通过气动喷枪出来是以细微喷雾的形式转移, 在红外灯的作用下, 溶剂很快就挥发掉, 这样催化剂就能迅速涂装到膜上, 而不会扩散到指定区域外, 也不会使得质子交换膜发生扭曲变形, 制得的 MEA 表面平整。

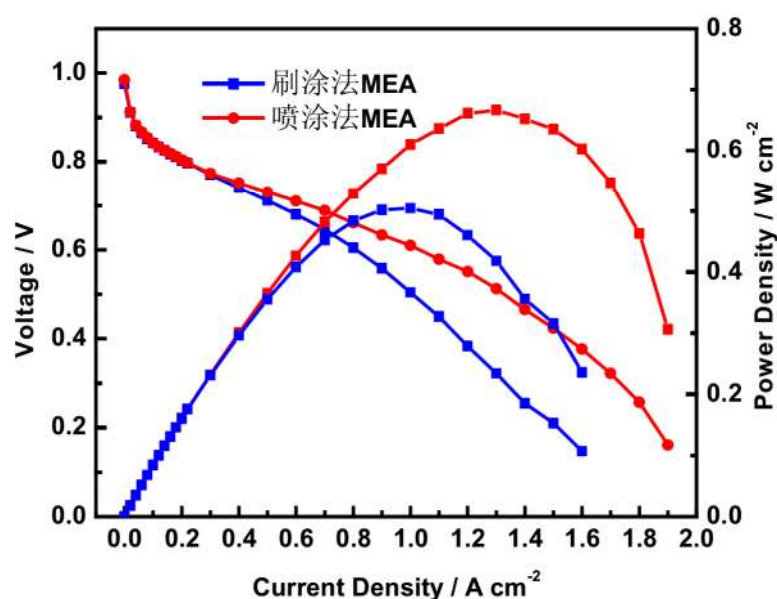


图 3-3 真空吸附刷涂法与直接喷涂法制备的膜电极的性能比较。测试条件: 电池温度 70 °C, 反应气体完全增湿、背压 30 psi

Fig.3-3 The performance comparison of MEAs prepared by Brush-painting and Spaying. The cell temperature was 70 °C, and the back-pressure of gases was 30 psi in the presence of external gas humidification.

当阴阳极 Pt 载量分别为 0.5 mg cm⁻²、0.2 mg cm⁻² 时, 采用刷涂法与喷涂法制备的

两种膜电极的放电性能如图 3-3 所示。从图中可以清楚的看到，喷涂法制备的 MEA 的性能整体优于刷涂法制备的 MEA 性能，且随着工作电压的降低，二者的性能差距越来越大。这说明了采用光照下直接喷涂法能够在不增加 Pt 载量的情况下很大程度的提高 MEA 的电池性能。我们认为对于小面积膜电极的制备，膜电极催化层的表面效应对其电池性能的影响可能比较大，采用喷涂法能使涂装到膜表面的催化剂分散更均匀，制得的催化层表面更平整，使得膜电极各部分之间接触更好，减小了整个膜电极的接触电阻，这样就能获得更好的电池性能。因此，在本节之后的研究工作中有关膜电极的制备均采用光照下直接喷涂法。

3.3.2 催化层中 Pt 载量对膜电极性能的影响

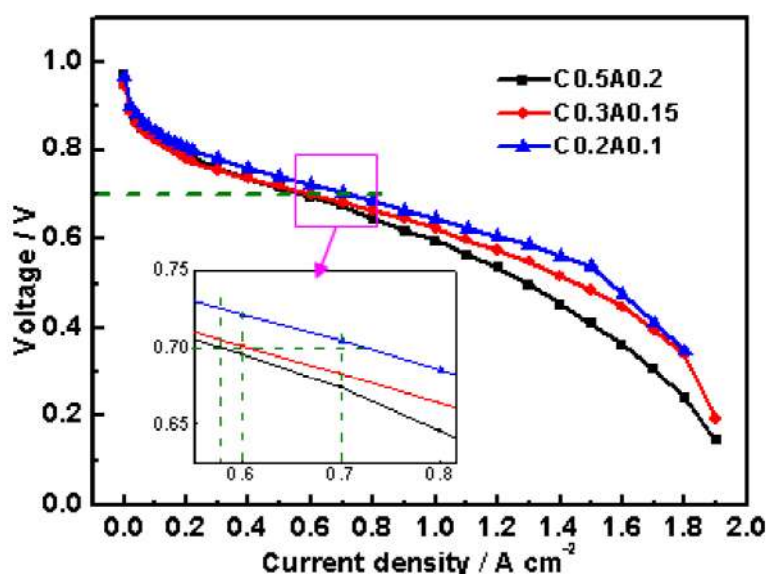


图 3-4 催化层总 Pt 载量对膜电极性能的影响。测试条件：电池温度 70 °C，反应气体完全增湿、背压 30 psi

Fig. 3-4 Effects of various total-platinum-loading at catalyst layer on the performances of MEAs. The cell temperature was 70 °C, and the back-pressure of gases was 30 psi in the presence of external gas humidification.

催化层的厚度直接影响 MEA 的电荷转移内阻和气体扩散电阻，从而影响 MEA 的电池性能。在使用相同催化剂的情况下，降低 Pt 载量会使催化层变薄，MEA 的电荷转移电阻和气体扩散电阻变小，但是催化剂 Pt 载量的降低有可能会影响到氧还原反应。因此，必需找出一个最优的催化剂 Pt 载量，使 MEA 具有最好的性能。

我们研究了阴阳极总 Pt 载量对膜电极性能的影响，如图 3-4 所示，图中 CxAy 代

表的含义是：阴极（Cathode）Pt 载量为 $x \text{ mg cm}^{-2}$ ，阳极（Anode）Pt 载量为 $y \text{ mg cm}^{-2}$ 。结合整体放电性能曲线及局部放大图，可以看到随着催化层阴阳极总 Pt 载量的减少（从 $0.7 \rightarrow 0.45 \rightarrow 0.3 \text{ mg cm}^{-2}$ ），MEA 的性能逐渐提高，当总 Pt 载量为 0.3 mg cm^{-2} 时，在 0.7 V 时的电流密度高达 700 mA cm^{-2} 以上。因为越靠近质子交换膜，电化学反应速率越快，但是扩散就越慢，随着阴极催化层的厚度的增加，氧气要扩散至质子交换膜就变得更加困难，因此随着催化层阴阳极总 Pt 载量的减少，催化层厚度变薄，质子在催化层中的传质阻力变小及气体在催化层中的扩散和传输阻力变小，导致膜电极电池性能的提高，特别是在高电流密度下。那继续降低 Pt 载量性能会不会更好呢？我们在阴阳极总 Pt 载量为 0.3 mg cm^{-2} 的基础上，继续分别降低阴阳极 Pt 载量，考察了更低总 Pt 载量的膜电极性能及阴阳极 Pt 载量对膜电极性能的影响程度。

3.3.2.1 阳极 Pt 载量的影响

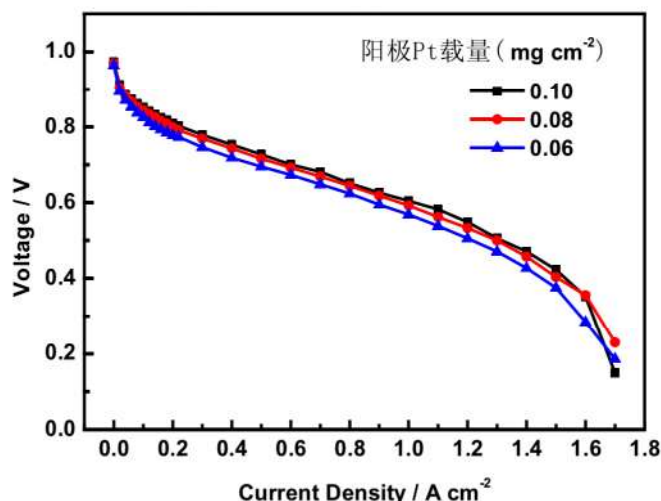


图 3-5 阴极 Pt 载量为 0.2 mg cm^{-2} 时，阳极 Pt 载量对膜电极性能的影响。测试条件：电池温度 70°C ，反应气体完全增湿、背压 30 psi

Fig.3-5 Effects of anode Pt-loading on the MEA performance at a cathode Pt-loading of 0.2 mg cm^{-2} . The cell temperature was 70°C , and the back-pressure of gases was 30 psi in the presence of external gas humidification.

图 3-5 是当固定阴极 Pt 载量为 0.2 mg cm^{-2} 时，阳极 Pt 载量对膜电极性能的影响。从图中可以看出阳极 Pt 载量对膜电极性能的影响较小。当阳极 Pt 载量从 0.10 mg cm^{-2} 降至 0.08 mg cm^{-2} 时，电极的性能下降很小，这可能是因为此两种 Pt 载量构筑的阳极催化层厚度差不多一致，所以对膜电极的电荷转移电阻和气体扩散电阻影响不大。当 Pt 载量继续降低至 0.06 mg cm^{-2} 时，膜电极的性能整体下降多一些，这可能说明阳极 Pt

载量的继续降低影响到了电化学反应中质子的生成,此时虽然具有较小的电荷转移电阻和气体扩散电阻,但是氢的氧化速率决定了电化学反应的速率,因此,膜电极的性能出现了一定程度的下降。

3.3.2.2 阴极 Pt 载量的影响

图 3-6 是固定阳极 Pt 载量为 0.1 mg cm^{-2} 时,阴极铂载量对膜电极性能的影响。对比图 3-5 的极化曲线图可以看出,阴极 Pt 载量对膜电极性能的影响要比阳极 Pt 载量变化的影响更显著。当阴极 Pt 载量从 0.2 mg cm^{-2} 降至 0.18 mg cm^{-2} 时,电池性能呈现较明显的下降趋势。另外可以看到,在中、高电流密度区时,随着阴极 Pt 载量的降低,同个电位下的电流密度下降幅度比在低电流密度区时大。这可能是由于在大电流密度区放电时,阴极对氧气的需求增加,而 Pt 载量降到一定量时提供给氧气还原的活性位点不足,造成氧还原速率降低,从而导致膜电极电池性能下降。

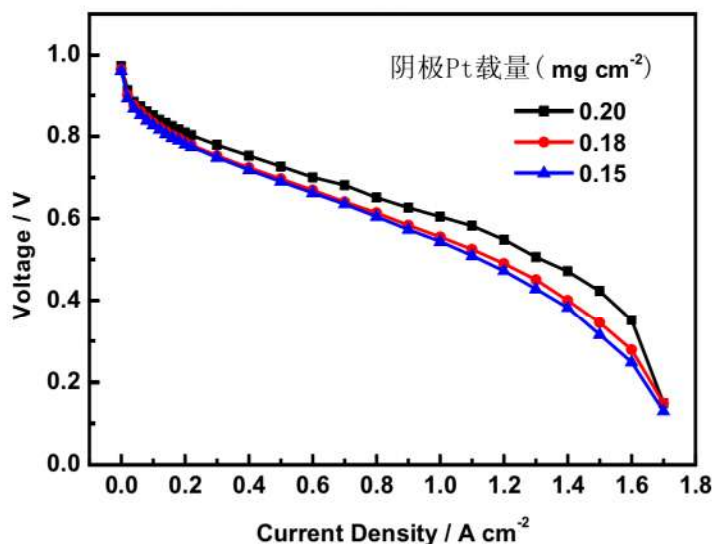


图 3-6 阳极 Pt 载量为 0.1 mg cm^{-2} 时,阴极 Pt 载量对膜电极性能的影响。测试条件: 电池温度 70°C , 阴阳极气体完全增湿、背压 30 psi

Fig.3-6 Effects of cathode Pt loading on the MEA performance at a anode Pt-loading of 0.1 mg cm^{-2} . The cell temperature was 70°C , and the back-pressure of gases was 30 psi in the presence of external gas humidification.

综上所述,并不是催化层中 Pt 载量越低催化层厚度越薄越好, Pt 载量的降低会影响氧还原反应,当催化层的厚度达到一定时,传荷和传质过程达到一个最佳平衡,即膜电极具有一个最好的性能。在本工作制备水平下,当阴、阳极 Pt 载量分别为 0.2 mg cm^{-2} 、 0.1 mg cm^{-2} 时,膜电极具有最佳的电池性能。此后考察其他因素对膜电极性能的影响时,

如无特殊说明,膜电极催化层阴、阳极采用的 Pt 载量分别为 0.2 mg cm^{-2} 、 0.1 mg cm^{-2} 。

3.3.3 催化层中 Nafion 载量对膜电极性能的影响

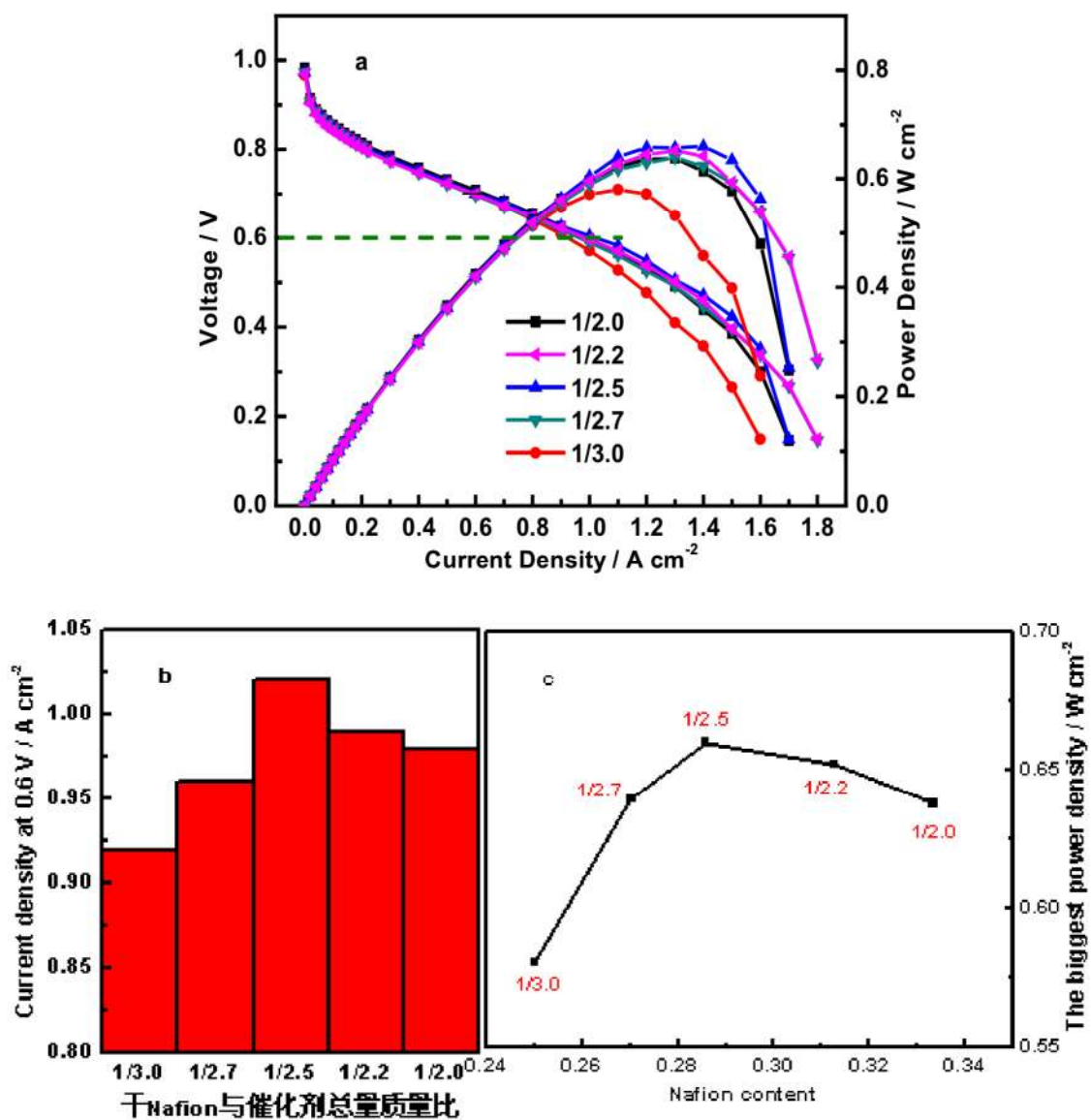


图 3-7 催化层中不同 Nafion 载量的影响: a 为极化曲线图; b 为 0.6 V 时电流密度-Nafion 载量柱状图; c 为最大功率密度- Nafion 载量曲线图。测试条件: 电池温度 70°C , 气体完全增湿、背压 30psi

Fig.3-7 Effects of various levels of Nafion in their catalyst layers on the MEA performance: Polarization curves (a); Current density at 0.6 V – Nafion content column (b); Biggest power density - Nafion content curves (c). The cell temperature was 70°C , and the back-pressure of gases was 30 psi in the presence of external gas humidification.

催化剂层中的 Nafion 不但起粘结作用, 还作为质子导体为电极反应提供连续的质子传输通道, 增大催化层的三相反应区面积, 电极结构更立体化, 使得参加有效电极反应的催化剂量增大, 从而提高了铂催化剂的利用率。同时, 它还具有保持水分, 防止质子交换膜脱水的作用。要减小欧姆过电位和传质过电位的影响, 使电池有一个较好的性能, 就必须优化 Nafion 的载量。过少的 Nafion 会使得催化剂与质子交换膜接触不够紧密, 增加质子转移电阻, 从而降低膜电极的性能; 但 Nafion 载量太高则会包裹催化剂, 减小催化活性面积增大电子转移电阻, 降低催化剂层的孔隙率从而影响反应气体的扩散、增大气体传质阻力, 对 PEMFC 的性能不利。

在前人大量的研究基础上, 本节中我们研究了催化层中干 Nafion 与催化剂总量质量比比值介于 1/3~1/2 时对低铂载量膜电极电池性能的影响, 如图 3-7 所示。从图 3-7 中极化曲线图 a 中可以看到, 在低电流密度区, 不同干 Nafion 与催化剂比值即催化层中不同的 Nafion 载量对膜电极的电池性能影响不大, 这可能说明在 MEA 受欧姆极化和电化学极化控制时, 1/3~1/2 比值范围内的 Nafion 载量对催化层的催化剂活性及催化层与膜之间的接触电阻影响甚微。但在高电流密度区, 当干 Nafion 与催化剂比值降低至 1/3 时, 膜电极性能显著下降, 这可能是由于此时的 Nafion 载量不能使得催化剂与膜具有最紧密的接触, 导致质子转移电阻增加, 膜电极性能下降。为了更好的分析不同干 Nafion 与催化剂比值对膜电极性能影响的规律, 我们分别作了 0.6 V 时电流密度-Nafion 载量柱状图 b 和最大功率密度-Nafion 载量曲线图 c: 可以很清楚的看出, 0.6 V 时的电流密度及电池的最大功率密度都是随着催化层中不同干 Nafion 与催化剂比值的增加即 Nafion 载量的增加先增大后减小, 呈“火山型”趋势变化, 当干 Nafion 与催化剂总量质量比比值为 1/2.5 即 Nafion 载量约为 28 wt.% 时, MEA 具有最大的功率密度 (0.66 W cm^{-2}) 及在 0.6 V 时具有最大的电流密度 (1.02 A cm^{-2})。这说明合适的 Nafion 载量使得催化剂与膜之间的接触最好, 导致 MEA 拥有一个最好的立体化效果, MEA 内部的反应物和产物的传质和传递过程达到最佳平衡, 对 MEA 的性能最为有利。

3.3.4 膜电极催化层表面构筑稀 Nafion 层的影响

文献资料中有的研究者通过构筑多催化层结构以提高膜电极的性能^[27-35], 因为这种结构的催化层中 Nafion 载量呈梯度分布使得使 PEMFC 具有更好的性能: 在膜和催化层界面处较高的 Nafion 载量有利于质子传递, 而在 GDL 和膜界面处较低的 Nafion 载量有利于质量传输^[27,28]。基于这种 Nafion 载量呈梯度分布的多催化层结构思想, 我们研究

了在 MEA 催化层表面直接构筑一层稀 Nafion 层对 MEA 性能的影响,期望能与膜界面的催化层中的 Nafion 形成一个连续的质子传输通道,从而使 MEA 性能得到改善。做法是:先取一定量的 5 wt.% Nafion 溶液用异丙醇稀释成 0.05 mg mL^{-1} 稀 Nafion 溶液,再根据在 MEA 催化层表面要喷涂的 Nafion 载量取用不同量的稀 Nafion 溶液,直接喷涂在涂装好的催化层表面。这个喷涂的 Nafion 载量是以原单催化层中的所使用的干 Nafion 总量来计算。

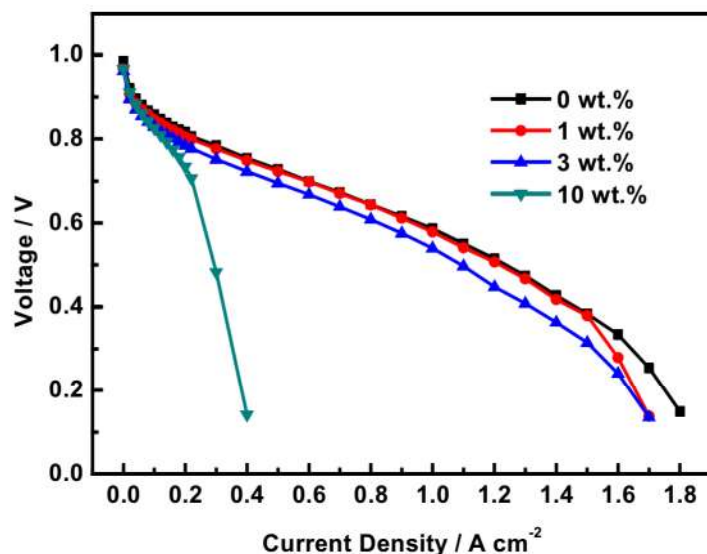


图 3-8 催化层表面不同 Nafion 载量对膜电极性能的影响。测试条件: 电池温度 70°C , 阴阳极气体完全增湿、背压 30psi

Fig. 3-8 Effect of various various Nafion content in the surface of catalyst layers on the performance of MEA. The cell temperature was 70°C , and the back-pressure of gases was 30 psi in the presence of external gas humidification.

图 3-8 展示了 MEA 催化层表面构筑不同 Nafion 载量的稀 Nafion 层的极化曲线图。从图中可以看到,当 MEA 催化层表面喷涂的 Nafion 载量为 1 wt.%,性能与不喷涂稀 Nafion 层时几乎一致;当喷涂的 Nafion 载量增大到 3 wt.%时,MEA 的性能反而下降;继续增大喷涂的 Nafion 载量到 10 wt.%时,MEA 的性能急剧衰减至很差。这说明直接在 MEA 的催化层表面直接构筑一稀 Nafion 层并不能改善膜电极的性能,反而会对膜电极的性能起到不良影响。我们认为可能是因为 MEA 催化层表面构筑的稀 Nafion 层并没有与催化层中的 Nafion 形成一个连续的质子传输通道,表面喷涂的 Nafion 进入不到催化层催化剂之间的微孔,反而进入到催化剂聚集体之间的次级孔,堵塞微孔,增加了气体传质阻力;同时可能覆盖了一些 Pt 活性点,使得 MEA 内阻变大,导致电池性能下降。

3.3.5 运行条件对低铂载量膜电极性能的影响

3.3.5.1 反应气体压力的影响

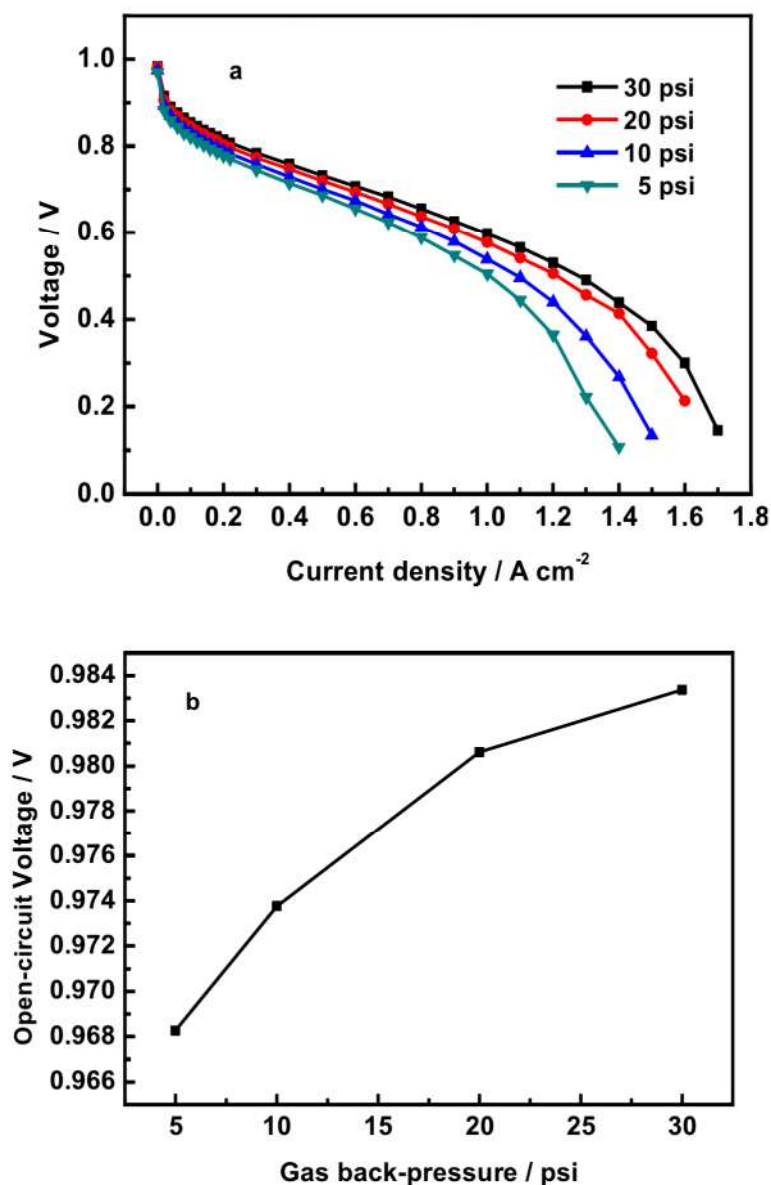


图 3-9 不同气体背压对膜电极性能的影响：a 为极化曲线图；b 为开路电压-气体背压曲线图。测试条件：电池温度 70 °C，气体完全增湿

Fig. 3-9 Effect of various gas back pressure on the performance of MEA: (a) polarization curves; (b) open-circuit voltage versus gas back pressure. The cell temperature was 70 °C in the presence of external gas humidification.

根据电化学热力学和动力学，提高 PEMFC 的操作压力可以提高电池的性能。因为提高反应气体压力不仅能增大反应气体通过碳纸扩散层和水管理层到达三相反应界面

的推动力,改善电池反应气体的传质过程,还可以提高电池的可逆电势。但是增大反应气体操作压力会增加电堆密封的难度和系统能耗,加大设备的制作费用,所以从综合能量效率及成本的角度考虑,在 PEMFC 实际运行时的操作压力也不宜太高,一般均控制在几个大气压之内,同时阴、阳极的气压要保持相等或阴极气压略高于阳极气压。

图 3-9 展示了不同反应气体压力对 MEA 电池性能的影响。从图 3-9 (a) 可以看出,在任一电压下,电池的电流密度与反应气体压力呈线性递增。在低电流密度区, Tafel 斜率值随反应气体压力提高而减小,说明氧还原反应的能力增强,传递系数增大。即增加反应气体压力后,电池的气体传质和反应产物水的排出能力都有所增加,使得电池内阻减小、性能提高。另外,从高电流密度区来看,增大反应气体压力,相当于增加了 H_2 、 O_2 的分压,改善了反应气体通过 GDL 向 CL 的传质状况,减小了浓差极化。图 3-9 (b) 展示了反应气体压力对 MEA 开路电压的影响。可以看到,MEA 的开路电压值随反应气体压力的提高而增大,这是由于反应气体压力提高后,单位体积内反应气体浓度远大于杂质浓度,减少了杂质对开路电压的影响,导致开路电压提高。

3.3.5.2 电池温度的影响

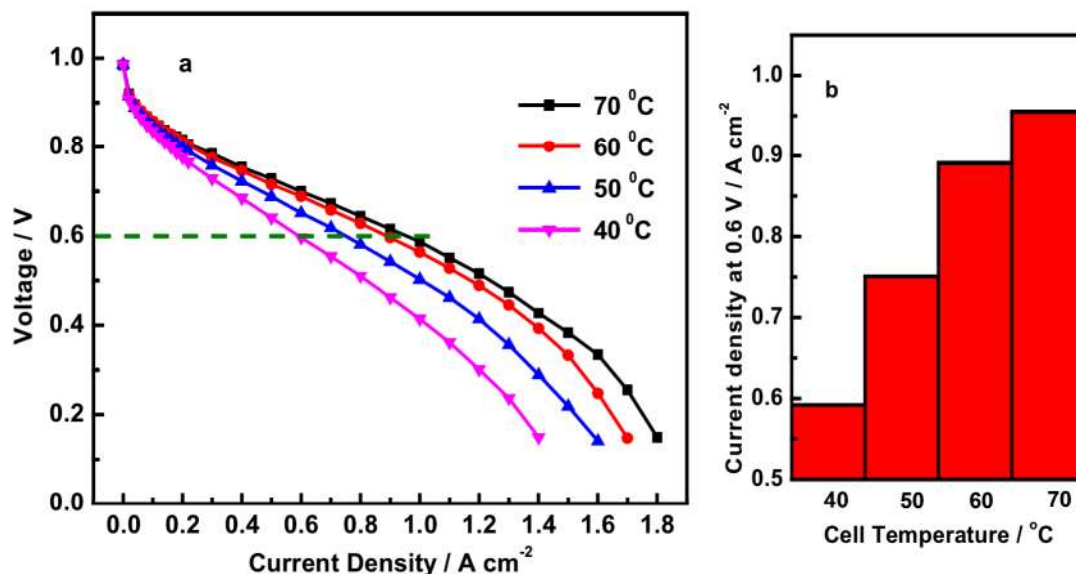


图 3-10 电池温度对膜电极性能的影响: a 为极化曲线图; b 为 0.6 V 时电流密度-电池温度柱状图。测试条件: 气体完全增湿、背压为 30 psi

Fig. 3-10 Effects of various cell temperatures on the performance of MEA: Polarization curves (a); Current density at 0.6 V –cell temperature column (b). The back-pressure of gases was 30 psi in the absence of external humidification.

由 Nernst 方程可知, PEMFC 是一个气体分子数 Δn 减少的反应, 电池反应的熵变 ΔS

<0 ，电池的温度系数为负值。依据电化学热力学，升高电池工作温度会使电池可逆电动势下降，但从电化学动力学分析，升高电池工作温度会提高电催化剂铂的活性，加快氢氧还原电化学反应速度，降低电池的电化学极化；同时，在反应气体充足和完全增湿情况下，升高 PEMFC 工作温度，会加快质子交换膜中质子传导速率，从而增加膜的电导率，减小电池的欧姆极化。

图 3-10 展示了不同电池温度对 MEA 电池性能的影响。从图 3-10 极化曲线图 a 中可以看到，随着电池温度的升高，膜电极的电池性能逐渐提高，这是因为提高电池温度对于阴极缓慢的氧还原反应（ORR）有很好的促进作用。我们分析了在电池工作电压为 0.6 V 时各温度下膜电极的电流密度，如图 3-10 柱状图 b 所示：从相邻两个温度对应的柱子高度差可以看到，高度差在不断缩小。这就是说当电池温度从 40 °C 升至 60 °C，MEA 的性能提升很快，而从 60 °C 到 70 °C，性能提升幅度减缓。MEA 性能在 40 °C 到 60 °C 的这个温度范围内上升幅度大，是因为升高温度可以加快电化学反应速度，加速了催化层内的催化反应和产生质子的传递速度，以及有利于电化学反应生成的水以气态方式排出，改善电池内的反应气体的传质，即降低了因质子、电子转移迟缓造成的电化学极化和因反应物或产物传输迟缓而造成的浓差极化，以及可以加快电化学反应速度加速了催化层内的催化反应和产生质子的传递速度，从而降低了电池放电过程中的欧姆阻抗；从 60 °C 到 70 °C，MEA 性能随温度上升的趋势减小，是因为在温度高于 60 °C 后，MEA 放电性能的提升的同时，气体带入的水蒸气含量不断增加，阴极生成的水量也不断增加。在氧气气流量一定时，对催化层内水分的吹扫能力随氧气内湿度的增加而不断降低。在催化层内水分增加的情况下，氧气反应的有效面积减少，造成了 MEA 性能的提升幅度降低。

3.4 本章小结

本章研究了低铂载量膜电极的制备及运行参数对其性能的影响，可得到以下结论：

（1）研究了真空刷涂法和直接喷涂法制备的膜电极的电池性能，发现直接喷涂法制备的膜电极性能要优于刷涂法；

（2）考查了催化层中铂载量对膜电极性能的影响，发现随着催化层阴阳极总 Pt 载量的减少（从 0.7→0.45→0.3 mg cm^{-2} ），MEA 性能逐渐提高，当阴阳极 Pt 载量分别为 0.2 mg cm^{-2} 、0.1 mg cm^{-2} 时，膜电极具有最佳的电池性能；且当阴阳极总 Pt 载量低于 0.3 mg cm^{-2} 时，阴极 Pt 载量变化对 MEA 性能的影响要比阳极 Pt 载量变化的影响显著；

(3) 考查了催化层中干 Nafion 载量对低铂载量膜电极性能的影响, 发现当催化层中干 Nafion 与催化剂总量质量比值为 1/2.5 时, 即催化层中 Nafion 载量为 28 wt.% 时, 对 MEA 的性能最为有利。

(4) 研究了 MEA 表面构筑稀 Nafion 层对低铂载量膜电极性能的影响, 发现在 MEA 的催化层表面直接构筑一稀 Nafion 层并不能改善膜电极的性能, 反而会对膜电极的性能起到不良影响;

(5) 研究了 PEMFC 的运行条件对低铂载量膜电极性能的影响: i. 考查了不同反应气体压力的影响, 发现提高反应气体压力能有效改善低铂载量膜电极的性能; ii. 考查了不同电池温度的影响, 发现在较低的温度下, 随电池温度的升高 MEA 的性能提升很快, 当温度升高到一定程度时, 性能提升幅度减缓。

第四章 新型 Pt/RuO₂-SiO₂/C 阳极催化剂构筑高性能免增湿膜电极

4.1 引言

PEMFC 由于在功率密度和操作温度等方面具有高竞争力而被认为是 21 世纪最有希望的能源转换技术之一，其模块化特征能适应不同功率要求的需要，有望应用于家用电源、通信电源及军事等领域^[4,90]。但是要在这些方面真正得到大规模应用，那就要提高 PEMFC 在不同工作条件下的适用性，且还要能控制成本。MEA 作为 PEMFC 的关键部件，MEA 的性能对整个电池的性能有着重要的影响。为了获得最好的 MEA 的性能，必须要使膜实现最大程度的水化作用，以确保质子在膜中高效传导，否则会因为脱水引起膜的欧姆过电位，而导致显著的 PEMFC 效率损失^[53]。为了满足高质子电导率的需求，往往要提供额外的加湿设备，加湿传入的反应气体，导致 PEMFC 系统的复杂性增加和成本提高，质量功率密度减小。如何能够实现不对反应气体加湿而又不降低电池性能，以达到取消外增湿设备、降低 PEMFC 的成本的目的？免增湿膜电极很好的解决了这个问题。目前国内外免增湿 MEA 的研究工作主要集中在两个方面，一方面是对 Nafion 膜进行改性或者采用薄的 Nafion 膜来实现 MEA 的免增湿；另一方面是对阴阳极催化层的结构进行优化制备来实现 MEA 免增湿，主要通过是在催化层中掺入亲水性物质，或在催化层与膜或扩散层之间构筑一个保湿层，来加强阴极侧的水扩散，从而达到免增湿的效果。虽然免增湿 MEA 的研究取得了很好的成果，但有关免增湿 MEA 在阴阳极气体不增湿的情况下长时间运行的稳定性的研究，文献上很少有报道。

2010 年本课题组苏华能等^[41]报道了一种提高免增湿膜电极在气体不增湿条件下长时间运行稳定性的方法。这种方法的创新点在于不是制备一种复合膜或复合催化层，而是开发了一种具有免增湿能力的 Pt/SiO₂/C 阳极复合催化剂来构筑免增湿膜电极。实验结果证明这种膜电极表现出很高的免增湿性能和稳定性，但还有很大空间可以进一步提高其免增湿能力。因此，基于这样的一个研究成果及结合 RuO₂ 良好的稳定性及抗毒特性，本章中我们进一步研究开发了一种由新型 Pt/RuO₂-SiO₂/C 阳极复合催化剂构筑的新型免增湿 MEA，期望能够在气体不增湿条件下获得更高的电池性能和更好的运行稳定性。

4.2 实验部分

4.2.1 新型 Pt/RuO₂-SiO₂/C 阳极催化剂的制备和表征

Pt/RuO₂-SiO₂/C 复合催化剂由实验室曾巧同学制备提供。

具体制备步骤如下：首先，将碳粉（Vulcan XC-72R，Cabot 公司，美国）置于烧杯中，用 H₂O₂ 和 HNO₃ 的混合溶液进行氧化处理；其次，在室温下用正硅酸乙酯（TEOS）和三氯化钌（RuCl₃）的乙醇溶液浸渍并搅拌；然后，将上述溶液置于 80 °C 水浴中，使 TEOS 和 RuCl₃ 水解，其中 SiO₂ 的载量为 6 wt.%（此 SiO₂ 载量已经过优化），得到 RuO₂-SiO₂/C 复合载体。再将此复合载体在 350 °C 氮气保护下烧结 5 小时以增强二氧化硅和氧化钌与碳粉表面的结合力。最后，通过本课题组发明的有机溶胶法^[9]制得高分散和高性能的 Pt/RuO₂-SiO₂/C 复合催化剂。所制备的催化剂 Pt 含量均为 20 wt.%。为了考察复合催化剂中 RuO₂ 含量的影响，我们制备了 RuO₂ 含量为 0 wt.%、0.5 wt.%、3 wt.%、5 wt.% 的四种 Pt/RuO₂-SiO₂/C 复合催化剂，分别简写为 PSC、PRSC0.5、PRSC3、PRSC5。

采用 X-射线衍射（XRD）分析复合催化剂的晶体结构：由德国布鲁克公司的带滤镜 Cu K α 衍射源的 D8 ADVANCE X-射线衍射仪完成。操作电压 40 kV，操作电流 40 mA，步长 0.02°/sec，测试范围 20° ~ 80°；采用透射电子显微镜（TEM，JEOL JEM-2010HR，日本）观察所制备的复合催化剂的形貌，操作电压为 200 kV。膜电极阳极催化层的保水性测试由德国 Dataphysics 公司的基于可视设备的自动接触角测量仪 OCA 40 完成。

4.2.2 膜电极的制备

膜电极制备采用光照下直接涂装技术^[26]。阳极采用自制的 Pt/SiO₂/C 和 Pt/RuO₂-SiO₂/C 催化剂，Pt 载量为 0.1 mg cm⁻²；阴极采用商业 Johnson Matthey Hispec-4100 Pt/C (40 wt.%) 催化剂（命名为 JM Pt/C），Pt 载量为 0.2 mg cm⁻²。电极活性面积为 5 cm²。为了比较，制备了一个阴阳极均采用 JM Pt/C 且 Pt 载量与其他 MEA 相同的 MEA JM Pt/C。这些膜电极的具体组成列于表 4-1。

4.2.3 膜电极的性能评价

采用美国 Arbin 公司的燃料电池测试装置来评估膜电极的单电池性能。阴阳极反应气体分别使用压缩空气和高纯氢，氢气流量为 300 cm³ min⁻¹，空气流量为 800 cm³ min⁻¹。

在测试前，膜电极要先在电池温度为70 °C、氢气和空气完全增湿、背压为30 psi条件下活化3个小时。MEA的免增湿性能是在电池温度为50 °C，氢气和空气完全不增湿、背压为20 psi条件下得到。

采用德国 ZHANER 公司 IM-6E 电化学工作站测试膜电极的电化学性能，EIS 数据由其 THALES 软件记录。频率测试范围在 0.1 Hz ~ 3 kHz，模式设置在恒电压 0.7 V，正弦波电位振幅为 5 mV。

表 4-1 膜电极的组成

Table 4-1 Composition of MEAs

Name of MEA	Anode (0.1 mg Pt cm ⁻²)	Cathode (0.2 mg Pt cm ⁻²)
MEA JM Pt/C	JM 40 wt.% Pt/C	
MEA PSC	Pt/SiO ₂ /C (0 wt.% RuO ₂)	
MEA PRSC0.5	Pt/RuO ₂ -SiO ₂ /C (0.5 wt.% RuO ₂)	JM 40 wt.% Pt/C
MEA PRSC3	Pt/RuO ₂ -SiO ₂ /C (3 wt.% RuO ₂)	
MEA PRSC5	Pt/RuO ₂ -SiO ₂ /C (5 wt.% RuO ₂)	

备注：其中所有自制的复合催化剂中 SiO₂ 含量均为 6 wt.%，Pt 载量均为 20 wt.%。

4.3 结果与讨论

4.3.1 新型 Pt/RuO₂-SiO₂/C 催化剂的 XRD 和 TEM 表征

图 4-1 展示了 Pt/SiO₂/C 和不同 RuO₂ 含量的 Pt/RuO₂-SiO₂/C 复合催化剂的 XRD 谱图。从图中可以看到，所有样品的 XRD 谱图中均没有发现硅和氧化钌的相关衍射峰存在，这说明在复合催化剂中二氧化硅和氧化钌是以无定形态存在。对比 PSC 催化剂，PRSC 复合催化剂中，随着 RuO₂ 含量从 0.5 wt.% 增加 3 wt.%，Pt 的衍射峰逐渐宽化，说明由于 RuO₂ 的添加促进了 Pt 的分散；当 RuO₂ 含量为 3 wt.% 时，Pt (111)峰非常宽

化，而 Pt (200)和 Pt (220)峰几乎不可见，这说明 Pt 以很小的颗粒高度分散在复合载体表面，这有利于获得高的催化剂活性；但是当 RuO₂ 的量继续从 3 wt.%增加到 5 wt.%时，Pt (111)峰锐化，Pt (200)和 Pt (220)峰又变得清晰可见，这说明 RuO₂ 添加过量时可能会对活性组分产生负作用，使 Pt 颗粒变大。所以，我们认为当 RuO₂ 含量为 3 wt.%时对复合催化剂最为有利。

根据 XRD 的分析结果，将分散最好的 PRSC3 做了 TEM 表征，如图 4-2 所示。可以看到活性组分 Pt 在复合催化剂中高度分散，粒径大小约为 2.5 nm，与 XRD 结果一致。

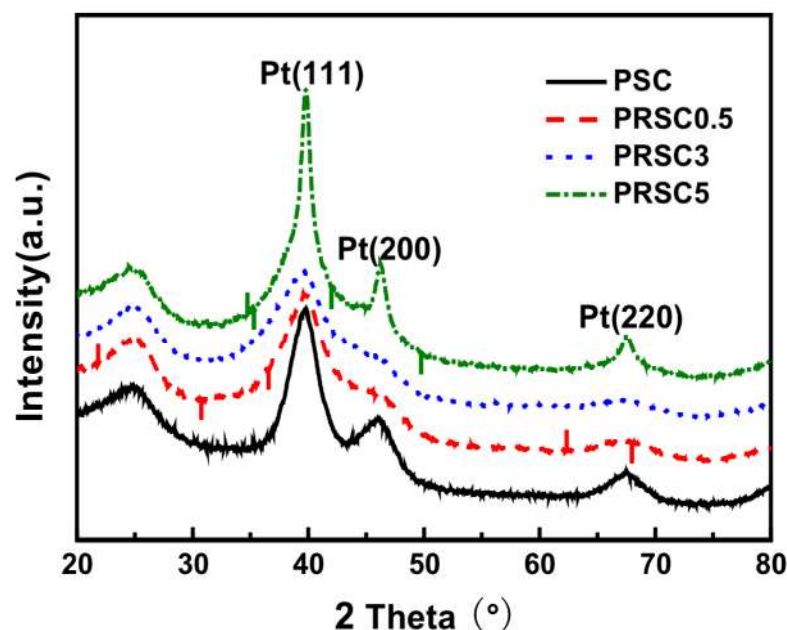


图 4-1 不同 RuO₂ 含量的 Pt/RuO₂-SiO₂/C 催化剂的 XRD 谱图

Fig. 4-1. XRD patterns of Pt/RuO₂-SiO₂/C with different ruthenium oxide content

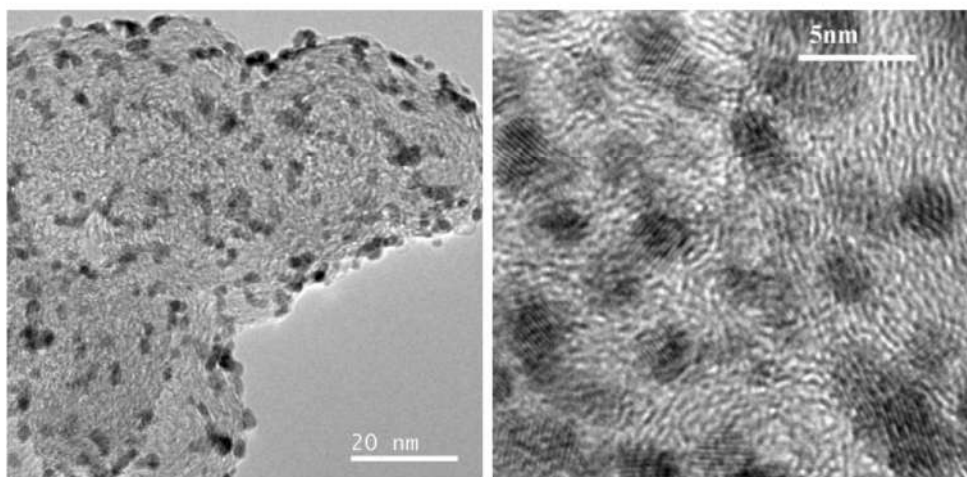


图 4-2 3 wt.% RuO₂ 含量 Pt/RuO₂-SiO₂/C 复合催化剂的高分辨 TEM 图像

Fig. 4-2. TEM images of PRSC 3

4.3.2 膜电极阳极催化层的亲水能力

膜电极阳极催化层复合催化剂的亲水能力由接触角测试得到。图 4-3 展示了用不同阳极催化剂构筑的 MEA 的接触角大小。从图中我们可以清楚直观的得到三种膜电极的接触角大小排列：MEA PRSC3 (106.8°) < MEA PSC (121.5°) < MEA JM Pt/C (139.7°)。由图 b (MEA PSC) 和图 a (MEA JM Pt/C) 对比可知， SiO_2 的添加促进了膜电极的亲水能力；而由图 b (MEA PSC) 和图 c (MEA PRSC3) 对比，则说明了 RuO_2 的添加进一步增强了膜电极的亲水能力。

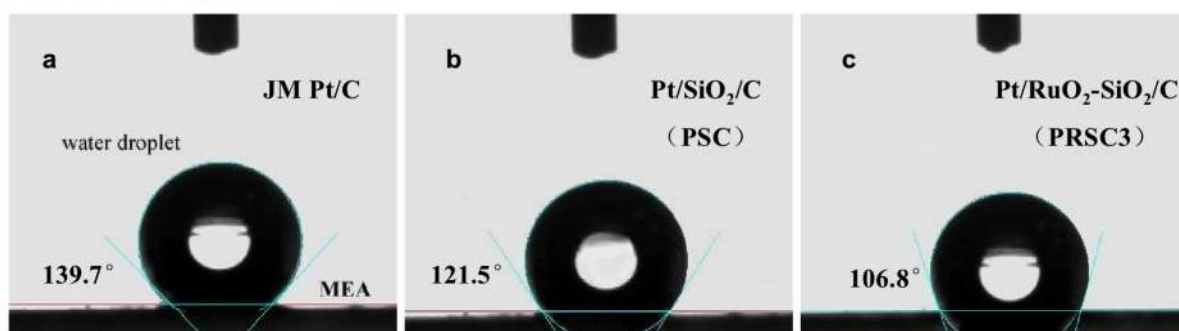


图 4-3 不同膜电极的接触角

Fig. 4-3. Contact angles of MEAs measured by water droplet

4.3.3 RuO_2 含量对新型 $\text{Pt/RuO}_2\text{-SiO}_2/\text{C}$ 催化剂膜电极性能的影响

图 4-4 展示了阴阳极气体完全增湿条件下，不同 RuO_2 含量的 $\text{Pt/RuO}_2\text{-SiO}_2/\text{C}$ 阳极复合催化剂构筑的膜电极的单电池极化曲线图和它们相应的交流阻抗谱图。

从图 4-4 (a) 中可以看到：在反应气体完全增湿条件下，膜电极的性能随着复合催化剂中 RuO_2 含量的增加（从 0.5 wt.% 增加到 3 wt.%）而提高；然而，当 RuO_2 含量进一步增加到 5 wt.% 时，膜电极 MEA PRSC5 的电池性能明显下降。也就是说，由 RuO_2 含量为 3 wt.% 的 $\text{Pt/RuO}_2\text{-SiO}_2/\text{C}$ 阳极复合催化剂构筑的 MEA PRSC3 具有最好的电池性能。MEA PRSC3 在工作电压 0.7 V 时的电流密度可高达将近 800 mA cm^{-2} 左右，比商业 MEA JM Pt/C 和 MEA PSC 高出将近 100 mA cm^{-2} 左右。我们认为可能的原因是由于复合催化剂中 RuO_2 的添加促进了 $\text{Pt/RuO}_2\text{-SiO}_2/\text{C}$ 的催化活性，这也与图 4-1 的 XRD 结果相符。当 RuO_2 添加过量时，膜电极电池性能反而下降可能是因为过量的 RuO_2 影响到了 Pt 与 $\text{RuO}_2\text{-SiO}_2/\text{C}$ 载体表面的相互作用，降低了催化剂的活性和阳极催化层的电荷传导能力。

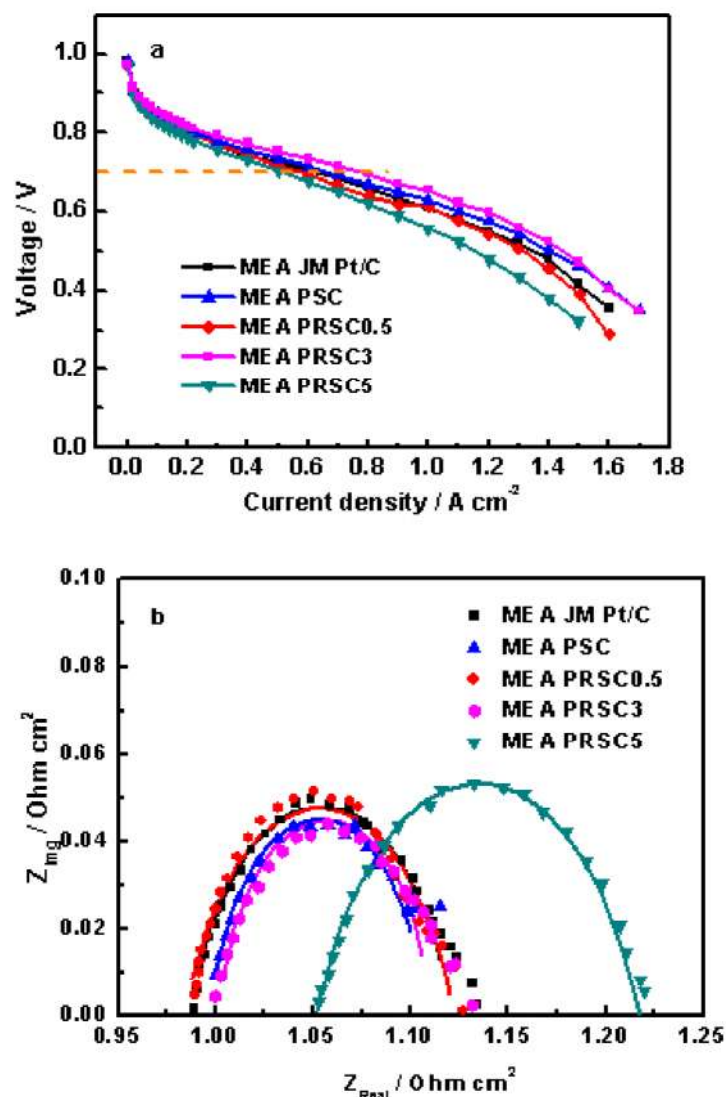


图 4-4 气体完全增湿条件下各膜电极的性能比较：a 为极化曲线图；b 为交流阻抗谱图。

测试条件：电池温度 70 °C，反应气体背压 30 psi

Fig. 4-4. Comparisons of performance of MEAs in the presence of external gas humidification: Polarization curves (a); in-situ impedance curves (b). The cell temperature was 70 °C, and the back-pressure of gases was 30 psi

图 4-4 (b) 展示了工作电压为 0.7 V 时，这五种膜电极的原位阻抗谱图。其中实点表示实验测试数据，实线表示通过等效电路图模拟得到的数据，我们可以看到实验数据与模拟数据具有很好的一致性。利用 IM6e 软件通过等效电路模拟，计算得到五种膜电极的相应的单电池欧姆内阻 (R_i) 和电荷转移电阻 (R_{ct})，列于表 4-2 中。我们发现，MEA PSC、MEA PSC0.5、MEA PSC3 这三种膜电极，不论是欧姆电阻 R_i 还是电荷转移电阻 R_{ct} 都没有什么太大的差别。这可能是因为此添加范围内的 RuO₂ 量对膜电极阳极

催化层的电化学特性并不存在很大的影响。但是，当 RuO_2 含量从 3 wt.% 进一步增加到 5 wt.% 时，膜电极 MEA PRSC5 的欧姆电阻 R_i 和电荷转移电阻 R_{ct} 显著增加，这可能是因为催化层中过量的 RuO_2 造成催化剂的活性降低和催化层的电荷传导能力变弱，导致电池的欧姆电阻和电荷转移电阻增加。从这点我们可以看到，EIS 的分析结果与图 4-4 (a) 的单电池性能是相一致的。

表 4-2 不同膜电极的模拟参数

Table 4-2 Fitted parameters for the equivalent circuit model for various MEAs

	MEA JM Pt/C	MEA PSC	MEA PRSC0.5	MEA PRSC3	MEA PRSC5
$R_i (\Omega \text{ cm}^2)$	0.990	0.997	0.985	1.005	1.050
$R_{ct} (\Omega \text{ cm}^2)$	0.133	0.120	0.138	0.109	0.175

4.3.4 新型膜电极的免增湿性能及运行稳定性

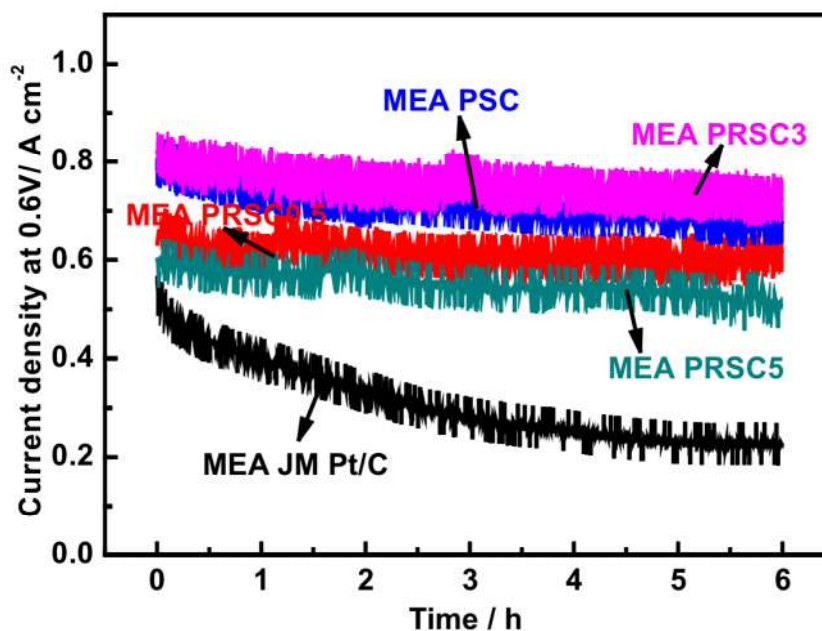


图 4-5 气体不增湿条件下各膜电极 0.6 V 恒压放电 6 小时的性能比较。测试条件：电池温度 50 °C，反应气体背压为 20 psi

Fig. 4-5. Comparisons of discharge performance of MEAs at the constant-voltage of 0.6 V for 6 h in the absence of external gas humidification. The cell temperature was 50 °C, and the back-pressures for gases was 20 psi

膜电极电池放电性能增强最有可能的原因是由于在阳极复合催化剂中引入经过优化的适量的 RuO₂。为了进一步研究 RuO₂ 的添加对膜电极免增湿性能的影响,我们测试了不同 RuO₂ 添加量的膜电极在阴阳极气体完全不增湿条件下 0.6 V 恒压放电性能,如图 4-5 所示。从图中可以看到在反应气体不增湿的情况下,在 0.6 V 恒压放电 6 个小时的时间内,由商业催化剂构筑的 MEA JM Pt/C 的性能都在衰减,而且衰减很快。相比之下,由实验室自制的新型多功能阳极复合催化剂构筑的膜电极的免增湿性能都要高于 MEA JM Pt/C,且稳定性明显增强。同时,可以发现,膜电极的免增湿性能随着 RuO₂ 含量的增加(从 0.5 wt.% 到 3 wt.%)而提高;但当 RuO₂ 含量进一步增加到 5% 时,膜电极 MEA PRSC5 的性能反而下降。这与图 4-4 (a) 中的变化规律一致。另外,我们可以看到 MEA PRSC3 的性能优于 MEA PSC,即说明添加了适量的 RuO₂ 的阳极催化层具有更好的保水能力,这与前面的接触角测试结果相吻合。MEA PRSC3 保水能力的增强,我们认为可能是适量的 RuO₂ 加强了膜电极阴极侧的水扩散。

为了证实由 Pt/RuO₂-SiO₂/C 阳极催化剂构筑的膜电极的免增湿性能,在反应气体不增湿条件下,我们对比评估了 MEA PRSC3 和 MEA JM Pt/C 在不同电池温度下的电池性能,如图 4-6 所示。从图 4-6 (a) 可以看到,当电池温度从 50 °C 升高到 60 °C 时,MEA PRSC3 性能下降很缓慢,而 MEA JM Pt/C 性能下降很显著。为了更清楚的说明这个实质区别,我们将各膜电极在 0.6 V 时的放电电流密度对温度作图,得到图 4-6(b)。可以清楚的看到,在每个电池温度下,MEA PRSC3 的电流密度都要高于 MEA JM Pt/C。而且当电池温度升高时,这种趋势更加显著:在电池温度为 60 °C 时,MEA PRSC3 在 0.6 V 时的电流密度可达 500 mA cm⁻²,比 MEA JM Pt/C (200 mA cm⁻²)高出两倍多。对于这种现象,我们提出了以下比较合理的工作机制:掺杂了 RuO₂ 而具有很好的亲水能力的二元 RuO₂-SiO₂/C 载体,增加了 MEA 的阳极催化层蓄水能力,促进阴极侧生成的水的反扩散,从而有效防止阴极侧的水蒸发,特别是在反应气体不加湿、电池温度较高的情况下,效果显著。MEA JM Pt/C 的免增湿性能差因为则是催化层没有很好的亲水能力,在电池温度较高时膜中的水蒸发使得膜干涸,中断了膜中的质子传输通道。这些结果进一步证实了 MEA PRSC3 具有很好的免增湿性能。

我们进一步研究了添加量为 3 wt.% 的 Pt/RuO₂-SiO₂/C 构筑的膜电极的在气体免增湿条件下运行的稳定性,图 4-7 展示了在电池温度为 50 °C、气体不增湿条件下,MEA PRSC3、MEA PSC 和 MEA JM Pt/C 48 小时的恒压放电曲线。可以很清楚的看到,在测试开始阶段(前 10 小时),三种膜电极的性能都在持续衰减:MEA PRSC3 性能衰减

较缓慢, 衰减幅度大约在 15% 左右; MEA PSC 性能衰减幅度比 MEA PRSC3 稍大, 大约在 20% 左右; 但 MEA JM Pt/C 的性能衰减非常迅速, 不到 10 小时就已经衰减到没有意义的程度。MEA PRSC3 的性能基本能维持稳定, 在气体不增湿条件下经过 50 小时的测试, 0.6 V 时的电流密度仍可高达 700 mA cm^{-2} 左右; 相比之下, MEA PSC 的性能较不稳定, 其电流密度波动较大, 我们认为可能是由于 Pt/SiO₂/C 构筑的阳极催化层稳定性不及 Pt/RuO₂-SiO₂/C 构筑的催化层。

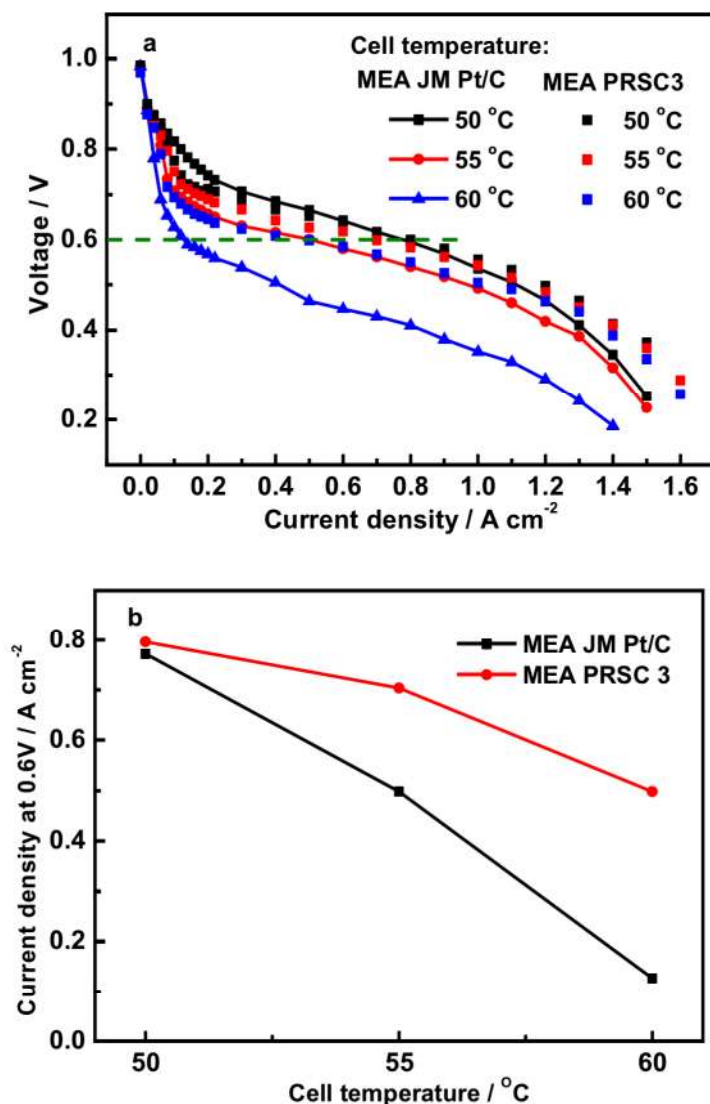


图 4-6 不同电池温度下 MEA PRSC3 和 MEA JM Pt/C 的性能比较: a 为极化曲线图; b 为 0.6 V 时电流密度-电池温度曲线图。测试条件: 气体不增湿、背压为 20 psi

Fig. 4-6. Comparisons of performance of MEA PRSC3 and MEA JM Pt/C at various cell temperatures: Polarization curves (a); Current density at 0.6 V - cell temperature curves (b).

The back-pressure for gases was 20 psi without any external gas humidification.

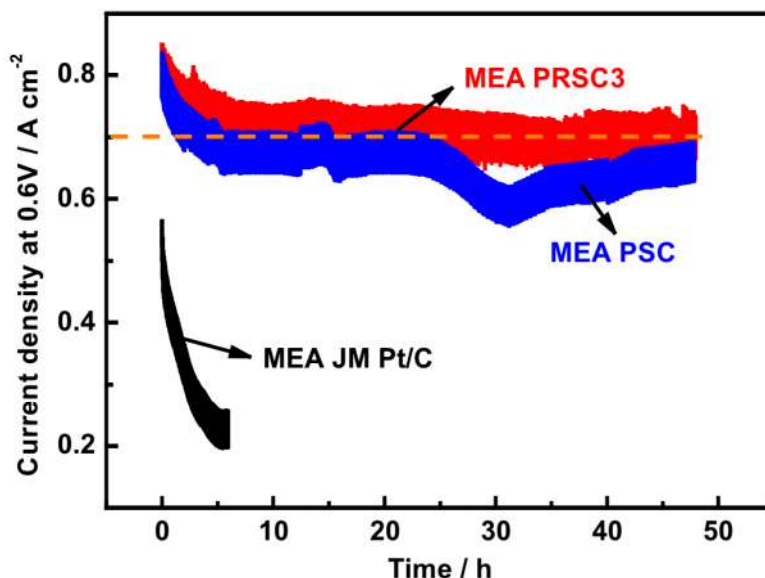


图 4-7 三种膜电极的 48 小时恒压放电测试。测试条件：电池温度 50 °C，氢气、空气不增湿、背压为 20 psi

Fig. 4-7. Discharge test at a constant voltage of 0.6 V for 48 h. The cell temperature was 50 °C, and the back-pressure for air and hydrogen was 20 psi without any external gas humidification

以上实验结果表明：RuO₂-SiO₂/C 复合载体中添加适量的 RuO₂ (3 wt.%), 促进了活性 Pt 颗粒与复合载体之间的相互作用，增强了膜电极的阳极催化层的保水能力，使得 MEA PRSC3 获得良好的电池性能及免增湿运行稳定性。

4.4 本章小结

本章中我们采用实验室自制的多功能的 Pt/RuO₂-SiO₂/C 阳极催化剂，构筑了一种新型的免增湿电极，其具有很好的电池性能及免增湿运行稳定性。通过一系列的表征和性能测试，可以得出以下结论：

(1) XRD 分析说明 SiO₂ 和 RuO₂ 以无定形态存在于复合催化剂中，并且当 RuO₂ 的添加量为 3 wt.% 时，Pt 活性颗粒分散最好、具有最小的颗粒度，这有利于获得高的催化剂活性；

(2) TEM 表征说明活性组分 Pt 高度分散在复合催化剂中，与 XRD 分析一致；

(3) 接触角测试证明了 Pt/RuO₂-SiO₂/C 复合催化剂中适量的 RuO₂ 进一步改善了膜电极阳极催化层的保水能力；

(4) 单电池性能测试和 EIS 分析表明：Pt/RuO₂-SiO₂/C 复合催化剂中 RuO₂ 的添加

量为 3 wt.% 时,膜电极在反应气体完全增湿条件下表现出优良的电池性能,0.7 V 时的电流密度可达将近 800 mA cm^{-2} ; 在反应气体不增湿条件下,免增湿性能最佳且长时间运行稳定性最好,在 0.6 V 恒压测试 48 小时后电流密度仍达 700 mA cm^{-2} 左右,且衰减幅度小(约 15% 左右)。我们认为可能是 $\text{RuO}_2\text{-SiO}_2/\text{C}$ 复合载体中添加适量的 RuO_2 (3 wt.%),促进了活性 Pt 活性颗粒与复合载体之间的相互作用,增强了膜电极阳极催化层的保水能力,使得 MEA PRSC3 获得良好的电池性能及免增湿运行稳定性。

第五章 新型自制复合膜构筑免增湿膜电极电池性能研究

5.1 引言

质子交换膜是 PEMFC 膜电极的关键部件之一,在隔离阴阳极反应气体和电子的同时实现电解质的质子传导。目前,PEMFC 大多采用全氟磺酸聚合物膜,如 Nafion 膜等。Nafion 膜需要足够的液态水存在来维持较高的质子电导率,从而大大增加了 PEMFC 水管理的难度,影响了 PEMFC 的便携性。Nafion 膜在低湿度及较高温度下,因为内部的水容易蒸发使得其质子传导率降低,导致 PEMFC 性能下降,且 Nafion 膜成本高,这些在一定程度上都限制了它的商业化应用。为解决此 PEMFC 商业化的瓶颈,实现 MEA 的免增湿,科学工作者们在对 Nafion 膜进行改性进行了大量研究。

目前,在 Nafion 膜中添加亲水性氧化物^[92-99](如 SiO_2)或 Pt 纳米颗粒^[42,43,68,100,101],或者是同时添加亲水性氧化物和 Pt 纳米颗粒^[102-105],是提升 PEMFC 在低湿度及高温下运作的保水能力的主要方法。另外,研究者们也通过在 Nafion 膜中添加杂多酸来改善 Nafion 膜的水合特性和低湿度及高温下的电导率^[99,106-108]。因为杂多酸具有高质子电导率,且热稳定性高,在电池同等功率输出时,含有杂多酸的质子交换膜导电能力比普通质子交换膜高出几倍^[109]。由于杂多酸易溶于水,在 PEMFC 长时间运行过程中,会从膜中迁移出来,导致膜 PEMFC 性能下降。许多文献^[110-113]研究表明采用负载型杂多酸可以很好的解决杂多酸溶于水这一问题。

借鉴以上引进亲水性无机物和杂多酸改性 Nafion 膜以提高 Nafion 膜的保水能力及质子传导能力的思路,本章选用实验室自制的以磷钨酸(PWA)改性的 PWA/Nafion/PTFE 复合膜,构筑成一种新型的膜电极,考察了在不同条件下 PWA/Nafion/PTFE 复合膜中 PWA 含量对免增湿膜电极性能的影响;在得到最优化的 PWA 添加量(5 wt.%)的基础上,我们进一步考察了 PWA 和 SiO_2 添加量均为 5 wt.% 的 SiO_2 /PWA/Nafion/PTFE 复合膜构筑的膜电极的免增湿性能,并与 PWA 含量为 5 wt.% 的复合膜构筑的膜电极性能进行了比较,期望在低湿度或完全不增湿条件下能获得更高的免增湿性能。

5.2 实验部分

5.2.1 Nafion 溶液的制备

将边角料的Nafion膜剪碎后用3 wt.%的双氧水处理1-2小时，然后用去离子水冲洗，再将膜浸泡在0.5 M的 H_2SO_4 中处理1-2小时，后再用去离子水清洗，烘干。称取适量的干燥的Nafion膜，加入异丙醇水溶液（异丙醇：水体积比为7:3），放入高压反应釜内，在180 °C下溶解得到完全溶解的无色透明Nafion溶液。

5.2.2 PTFE 多孔膜的预处理

剪取一定面积的PTFE多孔膜（新乡市新星丰华制膜有限公司，河南新乡华源护神有限公司，浙江省东阳市三微孔膜有限公司，上海灵氟隆技术有限公司生产），称重；先用水冲洗除去多孔膜表面的粉层杂质，后浸泡在乙醇溶液中，以除去膜表面的有机物。

5.2.3 复合膜的制备

Nafion/PTFE 复合膜的制备：将预处理过的PTFE多孔膜，平铺在调好水平的制膜设备上，用适量的异丙醇溶液彻底润湿PTFE多孔膜，再在被浸润的区域滴加Nafion与DMF的混合溶液，待Nafion充分渗入到PTFE多孔膜中后，用红外灯加热，待溶剂挥发后，转移至烘箱中140 °C热处理。冷却至室温取出，即得到Nafion/PTFE复合膜。

PWA/Nafion/PTFE 复合膜的制备：取一定量的Nafion溶液置于小烧杯中，加入一定量的分析纯的磷钨酸（PWA），再加入一定量的DMF，超声波中超声振荡20 min，得到均一的溶液。取经过预处理过的PTFE多孔膜平铺在平板上，在表面添加异丙醇溶液润湿PTFE多孔膜，再滴加Nafion与PWA的混合溶液，用红外灯适当加热促进溶剂的挥发，待溶剂挥发尽，再将膜置于140 °C下恒温保持2-4小时，冷却至室温即得到PWA/Nafion/PTFE复合膜。依据制备过程中PWA的加入量，制备得到PWA含量为2 wt.%、5 wt.%、10 wt.%的PWA/Nafion/PTFE复合膜。

SiO_2 /PWA/Nafion/PTFE 复合膜的制备：取一定量的Nafion溶液，加入适量的PWA和气相 SiO_2 ，再加入一定量的DMF，超声波中超声振荡20 min，得到均一的混合溶液。再按照PWA/Nafion/PTFE复合膜的制备步骤制备得到PWA/ SiO_2 /Nafion/PTFE复合膜，其中PWA和 SiO_2 含量均为5 wt.%。

备注：本章中所选用的复合膜均由实验室谢义淳同学制备提供。

5.2.4 膜电极的制备

自制复合膜的预处理：首先用5 wt.%的双氧水在80 °C的恒温下处理1h，之后用二

次蒸馏水多次洗涤，去除表面残留的双氧水。其次，将复合膜放在 80 °C 的 5 wt.% 的硫酸溶液中进行处理 1h，再用二次蒸馏水洗涤干净，干燥备用。

膜电极制备采用光照下直接喷涂技术^[26]。本章中制备的所有膜电极阴、阳极均采用商业 JM Pt/C (40 wt.%) 催化剂，Pt 载量分别为 0.2 mg cm⁻²、0.1 mg cm⁻²。催化剂浆液通过将催化剂粉末分散到 5 wt.% Nafion 与异丙醇的混合溶液中制得。在使用前，浆液需预先超声 30 min。然后，将催化剂浆液喷涂到已预处理过的复合膜的两面形成催化层。这些膜电极的组成列于表 5-1 中。为了简便，这些膜电极都使用缩写形式。

表 5-1 膜电极的组成

Table 5-1 Composition of MEAs

膜电极	选用膜	催化剂
MEA P0/NP	Nafion/PTFE (0 wt. % PWA)	
MEA P2/NP	PWA/Nafion/PTFE (2 wt. % PWA)	阴、阳极均采用
MEA P5/NP	PWA/Nafion/PTFE (5wt. % PWA)	JM Pt/C (40 wt. % Pt); Pt 载量分别为
MEA P10/NP	PWA/Nafion/PTFE (10 wt. % PWA)	0.2 mg cm ⁻² 、0.1 mg cm ⁻²
MEA S5/P5/NP	SiO ₂ /PWA/Nafion/PTFE (5 wt. % SiO ₂ , 5 wt. % PWA)	

5.2.5 单电池性能测试

采用美国 Arbin 公司的燃料电池测试装置来评估实验室自制的免增湿复合膜构筑的膜电极的单电池性能。阴阳极反应气体分别使用压缩空气和高纯氢，氢气流量为 300 cm³ min⁻¹，空气流量为 800 cm³ min⁻¹。在测试前，膜电极要先在电池温度为 70 °C，氢气和空气完全加湿、背压为 30 psi 条件下活化 3 个小时。膜电极活性面积为 5 cm²。

5.2.6 电化学性能测试

采用德国 ZHNER 公司 IM-6E 电化学工作站测试膜电极的电化学性能，EIS 数据由其

THALES软件记录和模拟。频率测试范围在0.1 Hz~3 kHz, 模式设置在恒电压0.7 V, 正弦波电位振幅为 5 mV。

5.3 结果与讨论

5.3.1 PWA/Nafion/PTFE 复合膜中 PWA 含量对膜电极性能的影响

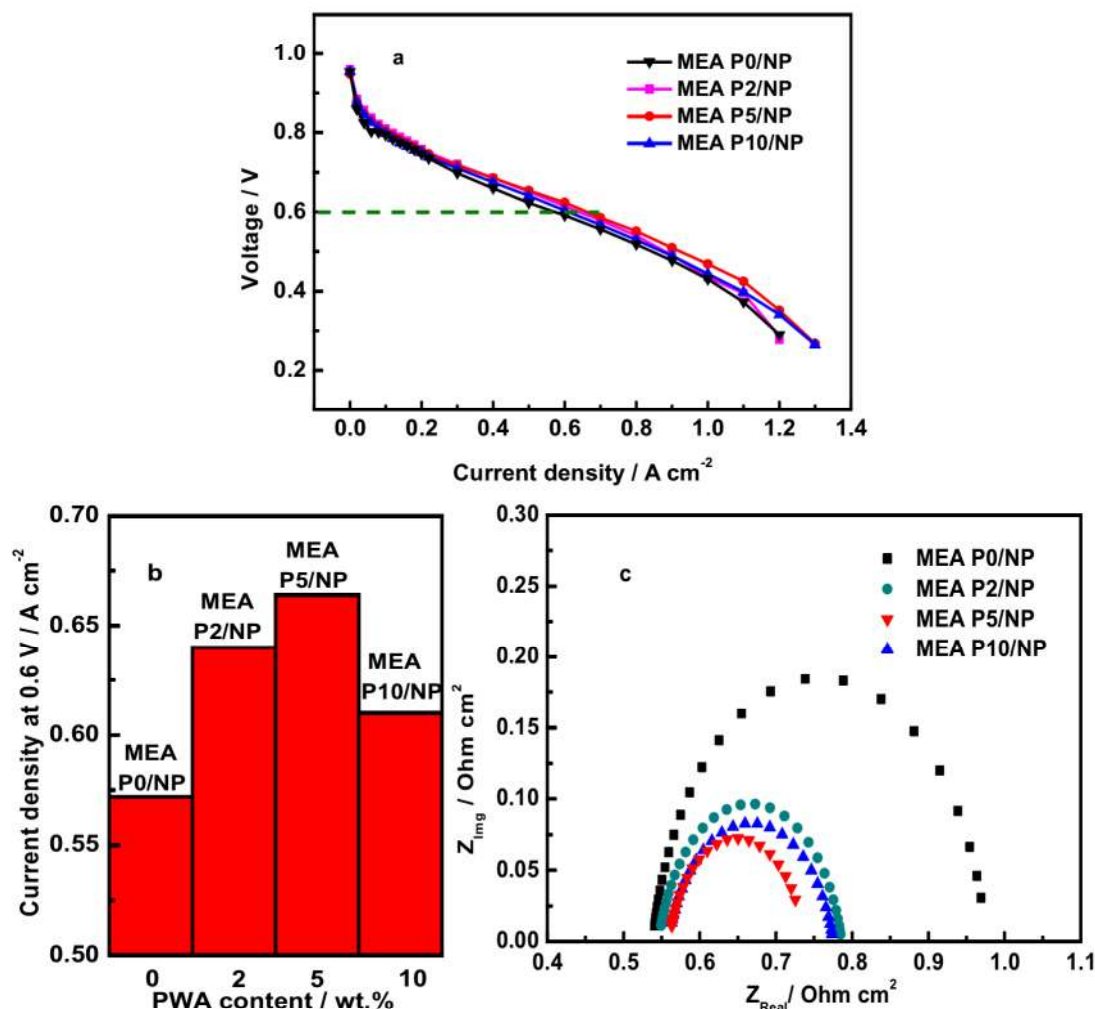


图 5-1 气体完全增湿条件下, 不同 PWA 含量的 PWA/Nafion/PTFE 复合膜膜电极的性能比较: a 为极化曲线图; b 为 0.6 V 时电流密度- PWA 含量柱状图; c 为交流阻抗谱图。

测试条件: 电池温度 50 °C, 反应气体背压 30 psi

Fig. 5-1. Comparisons of performance of MEAs using various PWA/Nafion/PTFE composite membranes in the presence of external gas humidification: Polarization curves (a); Current density at 0.6 V -PWA content column (b); in-situ impedance curves (c). The cell temperature was 50 °C, and the back-pressure of gases was 30 psi.

图 5-1 展示了气体完全增湿条件下, 不同 PWA 含量的 PWA/Nafion/PTFE 复合膜构筑的膜电极的性能对比。结合图 5-1 中的极化曲线图 a 和 0.6 V 时电流密度对不同 PWA 含量的柱状图 b 分析, 我们可以看到膜电极 MEA P2/NP、MEA P5/NP 和 MEA P10/NP 的性能都高于 MEA P0/NP。且随着复合膜中 PWA 的含量增加, 相应的膜电极的性能先提高后降低; 当复合膜中 PWA 含量为 5 wt.% 时, 其相应的 MEA P5/NP 的电池性能最好, 这说明当 PWA/Nafion/PTFE 复合膜中 PWA 含量为 5 wt.% 时对膜电极电池性能最为有利, 当 PWA 添加量超过 5 wt.% 时, 可能会对膜电极电池性能产生不良影响。

为了进一步分析复合膜中添加 PWA 对膜电极性能的影响, 我们研究了这四种膜电极在 0.7V 时的原位阻抗谱图, 如图 5-1 (c) 所示。利用 IM6e 软件通过等效电路模拟, 四种膜电极的单电池欧姆内阻 (R_i) 和电荷转移电阻 (R_{ct}) 可分别计算出来, 如表 5-2 所列。从表中可以看到, 各复合膜膜电极的电池欧姆内阻 R_i 并没有很大的区别, 但是它们相应的电荷转移内阻 R_{ct} 变化则较显著: 我们可以清楚的看到 PWA/Nafion/PTFE 复合膜 MEA 的电荷转移内阻都比纯 Nafion/PTFE 复合膜 MEA 小的多, 且 PWA/Nafion/PTFE 复合膜 MEA 的电荷转移内阻随着复合膜中 PWA 含量的增加先变小后变大, 当 PWA 含量为 5 wt.% 时, MEA P5/NP 具有最小的电荷转移内阻。这可能是由于 PWA 具有很高的质子传导能力, 复合膜内引入 PWA 后使得质子在复合膜的传质阻力减小; 当 PWA 含量为 5 wt.% 时, PWA 在膜内具有最好的分散状态而最有利于质子传导的连续性, 因此 MEA P5/NP 具有最小的电荷转移内阻; 而当 PWA 添加过量时, 分散不均匀的部分 PWA 有可能堵塞了聚合物的质子迁移通道, 对质子传导通道形成一定的障碍, 即会产生位阻, 使 MEA 的电荷转移内阻变大。

表 5-2 不同膜电极的欧姆内阻和电荷转移电阻

Table 5-2 Resistances of single cells with various MEAs

	MEA P0/NP	MEA P2/NP	MEA P5/NP	MEA P10/NP
$R_i (\Omega \text{ cm}^2)$	0.540	0.545	0.554	0.560
$R_{ct} (\Omega \text{ cm}^2)$	0.340	0.248	0.177	0.216

图 5-2 展示了气体不增湿条件下这四种膜电极的性能曲线。从图中可以清楚地看到, 在气体不增湿条件下, 添加有 PWA 的复合膜相应的膜电极的性能都要高于 MEA P0/NP, 且整体性能差异要比气体完全加湿条件下的显著的多 (对比图 5-2 (a))。这可能说明复合膜中 PWA 的添加确实促进了膜电极在低湿度条件运行的保水能力。另外, 可以看到,

添加有 PWA 的复合膜相应的膜电极的性能是随着 PWA 含量的增加先提高后降低的, 这与气体完全增湿条件下的变化一致。

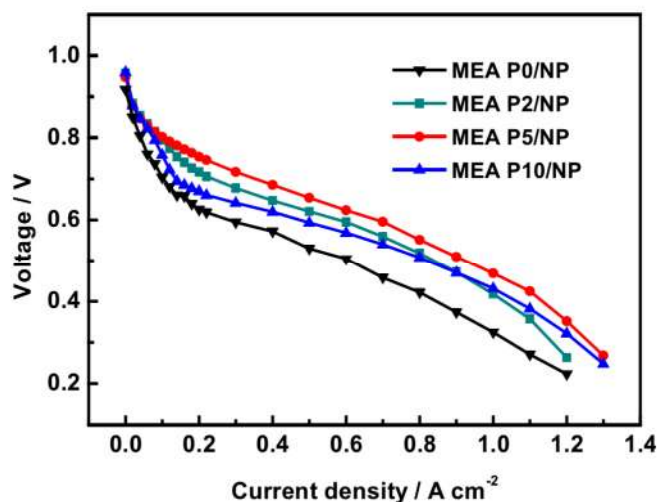


图 5-2 气体不增湿条件下, 不同 PWA/Nafion/PTFE 复合膜膜电极的极化曲线图。测试条件: 电池温度 50 °C、气体背压为 30 psi

Fig. 5-2. Polarization curves of MEAs using various PWA/Nafion/PTFE composite membranes in the absence of external gas humidification. The cell temperature was 50 °C, and the back-pressure of gases was 30 psi.

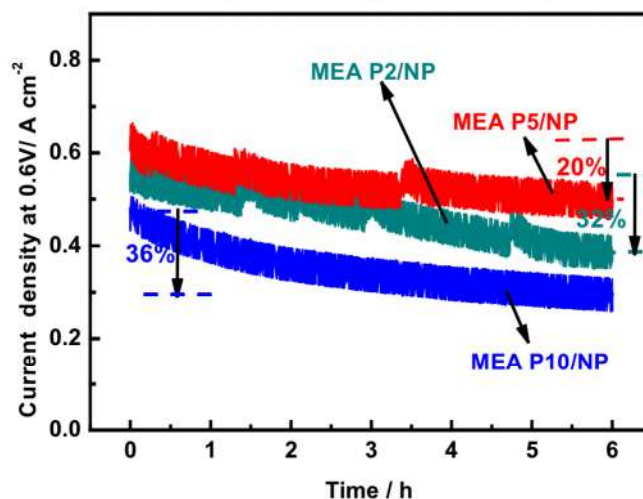


图 5-3 气体不增湿条件下 6 小时恒压放电性能曲线。电池温度 50 °C, 气体背压为 30 psi

Fig. 5-3. Constant-voltage discharge performance at 0.6 V for 6 h in the absence of gas humidification. The cell temperature was 50 °C, and the back-pressure of gases was 30 psi.

鉴于以上各复合膜膜电极在气体完全增湿及不增湿条件下的放电性能, 我们考察了添加有 PWA 的 MEA P2/NP、MEA P5/NP 和 MEA P10/NP 这三种膜电极在工作电压为

0.6 V 时的恒压长时间放电性能, 以进行不同 PWA 添加量的 PWA/Nafion/PTFE 复合膜构筑的膜电极的免增湿性能的对比研究, 如图 5-3 所示。从图中可以看到, 在电池温度为 50 °C, 反应气体不增湿条件下, 三种不同 PWA 含量的 PWA/Nafion/PTFE 复合膜构筑的膜电极都具有一定的免增湿性能, 且免增湿性能随着 PWA 含量的增加先提高后降低; MEA P5/NP 具有最佳的免增湿性能, 在测试时间结束时电流密度仍在 500 mA cm^{-2} 以上, 衰减率大约在 20% 左右, 而 MEA P2/NP、MEA P10/NP 电流密度衰减率大约分别为 32%、36% 左右。因此, 从性能衰减的角度可以说明 PWA 含量为 5 wt.% 的复合膜构筑的膜电极的免增湿运行稳定性较其他 PWA 含量复合膜构筑的膜电极的要好。

5.3.2 SiO_2 /PWA/Nafion/PTFE 复合膜构筑的膜电极的电池性能研究

从以上的研究中, 我们得出 PWA 含量为 5 wt.% 的 PWA/Nafion/PTFE 复合膜构筑的膜电极具有最佳的电池性能和免增湿运行稳定性。在此基础上, 期望在低湿度或完全不增湿条件下能获得更好的免增湿性能, 我们选用添加 PWA 和纳米级的气相 SiO_2 共同改性的 SiO_2 /PWA/Nafion/PTFE 复合膜 (其中 PWA 和 SiO_2 的含量均为 5 wt.%), 构筑成另一种新型免增湿膜电极 (MEA S5/P5/NP), 并与 PWA 含量为 5 wt.% 的 PWA/Nafion/PTFE 复合膜构筑的 MEA P5/NP 的性能进行了对比研究。

5.3.2.1 气体完全增湿条件下的 SiO_2 的影响

图 5-4 展示了阴阳极气体在完全增湿条件下的两种膜电极的极化曲线对比图和开路电压对比图。从图 5-4 (a) 中可以看到, 在电池温度为 50 °C、气体完全增湿条件下, MEA P5/NP 和 MEA S5/P5/NP 的电池性能区别不大, MEA S5/P5/NP 略高于 MEA P5/NP; 但从图 5-4 (b) 开路电压对比图中可以看到, MEA S5/P5/NP 的开路电压可达 0.963 V, 明显高于 MEA P5/NP (0.948 V), 这说明复合膜中 SiO_2 的添加降低了燃料渗透比, 可能是由于纳米级的 SiO_2 颗粒进入到复合膜中的微孔, 缩小了复合膜的通道, 从而减少了电池燃料的渗透, 导致膜电极的电池开路电压提高。

5.3.2.2 气体不增湿条件下的 SiO_2 的影响

图 5-5 展示了阴阳极气体在不增湿条件下的两种膜电极的极化曲线图和恒压放电曲线图。从图 5-5 (a) 中可以看到, 在电池温度为 50 °C、气体不增湿条件下, 两种膜电极的电池性能区别不大, 与气体完全增湿条件下的对比情况差不多; 但从图 5-5 (b) 恒压放电曲线却可以清楚的看到, MEA S5/P5/NP 的电流密度值整体明显高于 MEA P5/NP, 在测试时间结束时 MEA S5/P5/NP 的电流密度可达 600 mA cm^{-2} 左右, 而 MEA

P5/NP 只有 500 mA cm^{-2} 左右, 这说明复合膜中气相 SiO_2 的添加进一步提高了膜电极在气体不增湿条件运行时的保水能力。由于气相 SiO_2 是由卤硅烷先经水解再缩聚而得到, 因此在二氧化硅表面以及聚集体内部还残留有许多硅羟基(Si-OH), 而这些大量的硅羟基形成氢键, 有利于 H^+ 的传递。所以我们认为可能是复合膜中的 SiO_2 与 PWA 互相连接成一种互穿网络结构, 截留住 PWA, 以及本身具有亲水的结构基团, 从而进一步增强了 $\text{SiO}_2/\text{PWA}/\text{Nafion}/\text{PTFE}$ 复合膜的质子导电性和保水能力, 使得其构筑的膜电极在气体不增湿条件的运行性能得以提高。

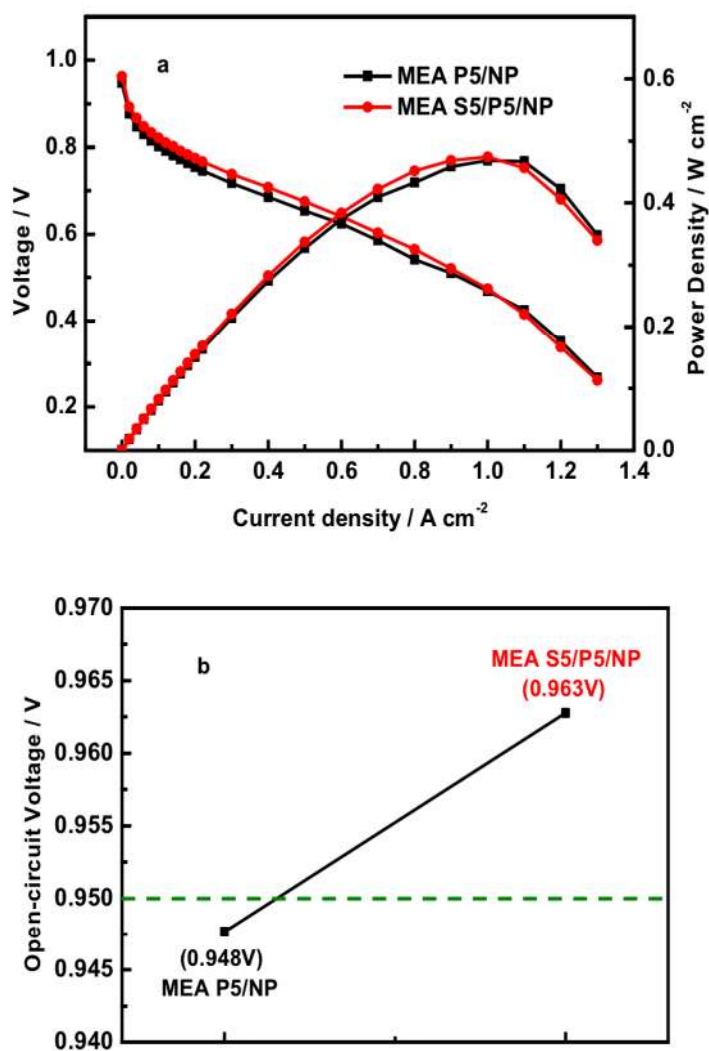


图 5-4 气体完全增湿条件下, 两种膜电极的性能: a 为极化曲线图, b 为开路电压曲线图。测试条件: 电池温度 50°C , 气体背压 30 psi

Fig. 5-4. Polarization curves (a) and open circuit voltage curves (b) of MEAs in the presence of external gas humidification. The cell temperature was 50°C , and the back-pressure of gases was 30 psi.

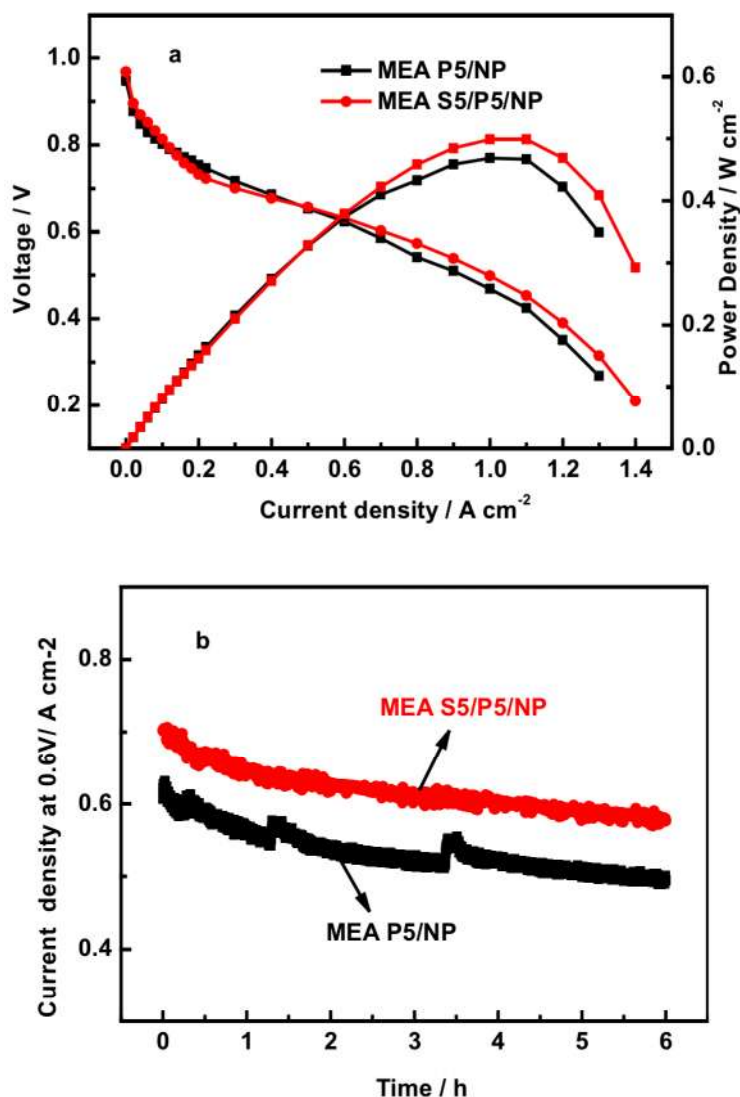


图 5-5 气体不增湿条件下，两种膜电极的性能对比图：a 为极化曲线图，b 为 6 小时恒压放电曲线图。测试条件：电池温度 50 °C，气体背压 30 psi

Fig. 5-5. Polarization curves (a) and Constant voltage discharge performance at 0.6 V for 6 h for MEAs (b) in the absence of external gas humidification. The cell temperature was 50 °C, and the back-pressure of gases was 30 psi.

但从 MEA S5/P5/NP 和 MEA P5/NP 在 6 个小时的恒压放电性能衰减率来看，二者的衰减率都在 20% 左右。因此，从免增湿运行稳定性的角度来看，SiO₂/PWA/Nafion/PTFE 复合膜中气相 SiO₂ 的添加对膜电极的免增湿运行稳定性并没有起到一定的促进作用，我们认为可能是考察时间过短，不足以体现出 SiO₂ 的促进作用，所以我们将在今后的工作中继续对比考察这两种免增湿膜电极在气体不增湿条件下运行时间大于 50 个小时的性能。

5.3.2.3 操作条件的影响

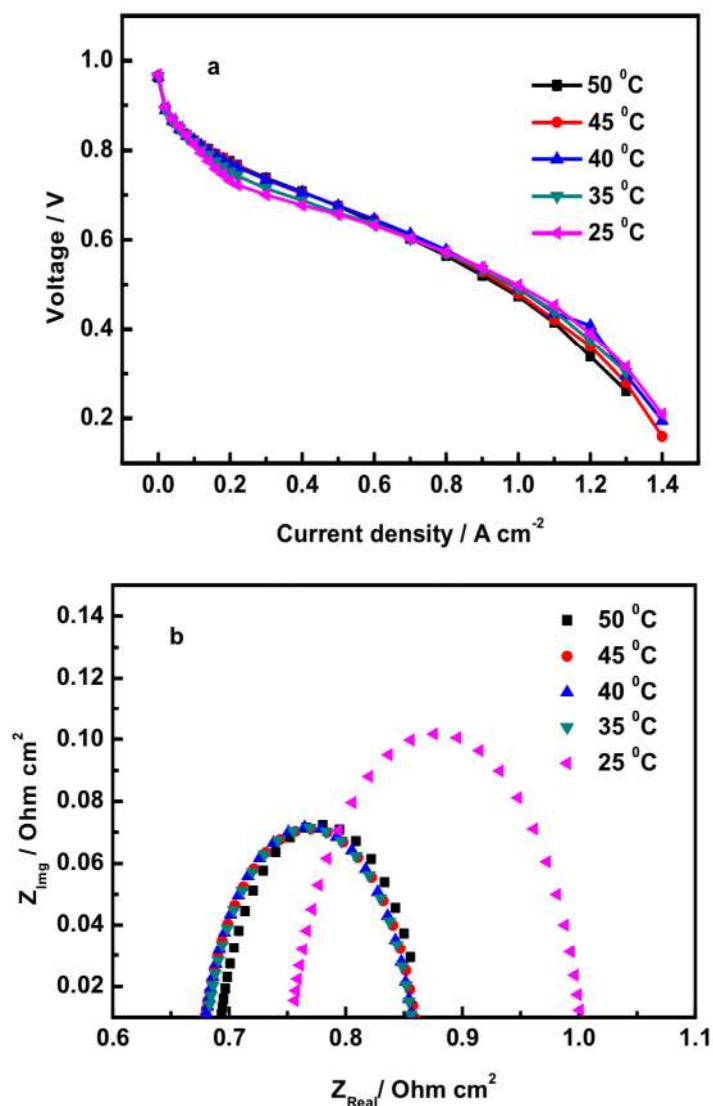


图 5-6 气体不增湿条件下，气体增湿温度对膜电极性能的影响：a 为极化曲线图，b 为 0.7 V 时的交流阻抗谱图。测试条件：电池温度 50 °C，气体背压 30 psi

Fig. 5-6. Polarization curves (a) and in-situ impedance curves (b) of MEA at various gas humidification temperatures in the absence of external gas humidification. The cell temperature was 50 °C, and the back-pressure of gases was 30 psi.

我们在 50 °C 的电池温度下考察了气体增湿温度对 MEA S5/P5/NP 电池性能的影响，如图 5-6 所示。从图 5-6 (a) 极化曲线图中可以看出，气体增湿湿度对 SiO₂/PWA/Nafion/PTFE 复合膜构筑的膜电极性能影响较小；在小电流密度区，由于膜电极内部含水量不够，使得复合膜的电导率降低，导致电压下降较快，随着电流密度的增大，膜电极内水含量增多，电压降速率减缓，说明了水含量对膜电极性能有着至关重

要的作用。另外我们可以看到,在大电流密度区域,当气体不增湿即增湿温度为 25 °C 时,膜电极的性能反而最好,这可能是由于 $\text{SiO}_2/\text{PWA}/\text{Nafion}/\text{PTFE}$ 复合膜中 SiO_2 的高保水性和 PWA 的高质子传导性能使得气体在增湿时电池内储存了过多的水分,而影响膜电极中的传质,当气体不增湿时自增湿复合膜吸收从阴极侧生成的水分,恰能使 MEA 中的传质达到一个最好的效果,最有利于电池性能。我们可以从工作电压为 0.7 V 时的交流阻抗谱图上更清楚的了解不同加湿温度下电池的电阻变化情况,如图 5-6(b) 所示。根据等效电路模拟,我们计算出各膜电极的电阻列在表 5-3 中。当气体不增湿即增湿温度为 25 °C 时,膜电极的欧姆电阻比较大,这可能是由于工作电压为 0.7 V 时电池内部产生的水还不能使复合膜内的水达到饱和,使得质子传导率较低,导致膜电极欧姆电阻和电荷转移内阻较大;而增大气体湿度时,膜电极的欧姆电阻和电荷转移内阻都变小且几乎相同,说明由于复合膜的高保水性,只要稍增大气体湿度就能使复合膜内的水达到饱和。

表 5-3 膜电极在不同气体增湿温度下的欧姆内阻和电荷转移电阻

Table 5-3 Resistances of MEA at various gas humidification temperatures

增湿器温度	50 °C	45 °C	40 °C	35 °C	25 °C
$R_i (\Omega \text{ cm}^2)$	0.691	0.675	0.675	0.680	0.750
$R_{ct} (\Omega \text{ cm}^2)$	0.178	0.187	0.183	0.181	0.253

图 5-7 展示了在气体不增湿条件下,电池温度对 MEA S5/P5/NP 电池性能的影响。从图 5-7(a) 中可以很明显的看到,膜电极的性能随着温度的升高而下降,特别是在小电流密度区域,膜电极性能下降迅速。这应该这是由于较高温度下阴极生成的水很快蒸发,使得被复合膜吸收的反扩散水减少,造成复合膜内水处于极不饱和状态,质子传导效率很低,导致膜电极内阻变大,电池性能下降,特别是在气体不增湿情况下,这从图 5-7(b) 所示的交流阻抗谱图可以很清楚的了解到不同电池温度下电池的电阻变化情况,根据等效电路模拟,我们计算出各不同电池温度下膜电极电阻列在表 5-4 中。而在大电流密度区域,电池温度升高时,膜电极性能下降趋势变的很缓慢,说明电池温度对 $\text{SiO}_2/\text{PWA}/\text{Nafion}/\text{PTFE}$ 复合膜构筑的免增湿膜电极的影响较小,电池温度为 55 °C 时膜电极的性能接近于 50 °C 时的性能,这也证实了此膜电极在气体不加湿、较高电池温度时具有较好的免增湿性能。这种较好的低湿度下较高电池温度运行性能对 PEMFC 的实际应用来说意义重大。

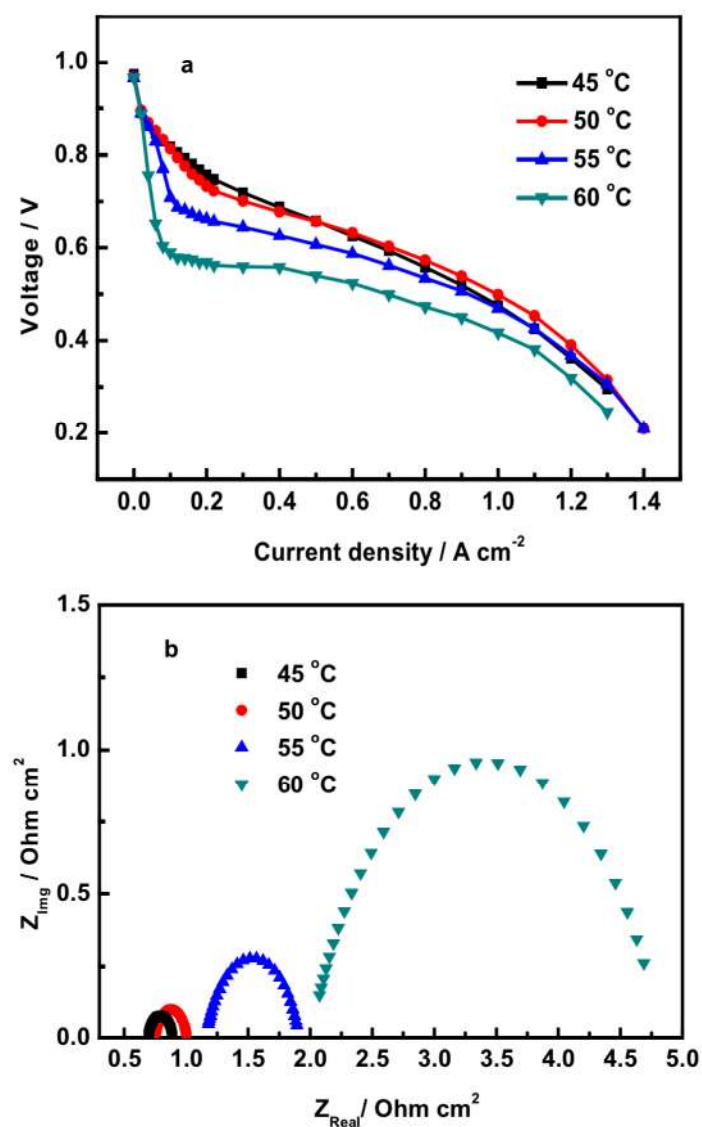


图 5-7 气体不增湿条件下，电池温度对膜电极性能的影响：a 为极化曲线图，b 为 0.7 V 时的交流阻抗谱图。测试条件：气体背压 30 psi

Fig. 5-7. Polarization curves (a) and in-situ impedance curves (b) of MEA at various cell temperatures in the absence of external gas humidification. The gas back-pressure of gases was 30 psi.

表 5-4 膜电极在不同电池温度下的欧姆内阻和电荷转移电阻

Table 5-4 Resistances of MEA at various cell temperatures

电池温度	45 °C	50 °C	55 °C	60 °C
$R_i (\Omega \text{ cm}^2)$	0.695	0.750	1.165	2.005
$R_{ct} (\Omega \text{ cm}^2)$	0.197	0.253	0.745	2.815

5.4 本章小结

本章中,我们采用实验室自制的不同 PWA 含量的 PWA/Nafion/PTFE 复合膜及同时添加 PWA 和气相 SiO_2 的 SiO_2 /PWA/Nafion/PTFE 复合膜,分别成功构筑了具有一定免增湿性能的膜电极,并对它们的电池性能进行了一些探索性研究。可以得出以下结论:

(1) 通过单电池测试及 EIS 研究,考察了 PWA/Nafion/PTFE 复合膜中 PWA 含量对膜电极性能的影响,发现添加有 PWA 的复合膜构筑的膜电极其在阴阳极气体完全增湿或不增湿条件下的电池性能,都高于纯 Nafion/PTFE 复合膜构筑的膜电极的电池性能;且当复合膜中 PWA 含量为 5 wt.% 时,其相应的膜电极性能及免增湿运行稳定性最好,其在气体不增湿条件下,0.6 V 恒压放电 6 个小时后电流密度仍有 500 mA cm^{-2} 左右。这说明复合膜中高质子传导率的 PWA 的添加促进了其相应的膜电极在低湿度条件下的保水能力。

(2) 通过对比 SiO_2 (5 wt.%) /PWA (5 wt.%) /Nafion/PTFE 复合膜和 PWA (5 wt.%) /Nafion/PTFE 复合膜构筑的两种免增湿 MEA S5/P5/NP、MEA P5/NP 的电池性能,发现添加有 SiO_2 (5 wt.%) 的复合膜构筑的 MEA S5/P5/NP 在气体不增湿条件下长时间运行的性能高于 MEA P5/NP,其在 0.6 V 恒压放电 6 个小时后电流密达 600 mA cm^{-2} 左右,比 MEA P5/NP 高出 100 mA cm^{-2} 左右。我们认为是表面具有大量硅羟基(Si-OH)的 SiO_2 纳米粒子与 PWA 在复合膜中可能互相连接成一种互穿网络结构,截留住 PWA,以及本身具有亲水的结构基团,从而进一步增强 SiO_2 /PWA/Nafion/PTFE 复合膜的质子导电性和保水能力,使得其构筑的膜电极在气体不增湿条件的运行性能得以提高。

结 论

膜电极作为质子交换膜燃料电池的关键组件,它不仅对整个电池性能有很大的影响,且对降低整个电池系统复杂性及成本、加快其商业化进程具有十分重要的现实意义。为了降低质子交换膜燃料电池成本和提高其在低湿度或较高电池温度条件下的适用性,本文对低铂载量、免增湿膜电极的制备进行了研究。主要结论如下:

(1) 在优化低铂载量膜电极的制备工艺基础上,制备得到了具有很好电池性能的低铂载量膜电极。该膜电极阴阳极铂载量分别低至 0.2 mg cm^{-2} 、 0.1 mg cm^{-2} ,在电池温度 70°C 、反应气体完全增湿条件下, 0.7 V 时电流密度高达 700 mA cm^{-2} 以上。

(2) 采用课题组开发的一种新型 $\text{Pt/RuO}_2\text{-SiO}_2/\text{C}$ 阳极复合催化剂,成功制备了一种新型的免增湿膜电极,提高了膜电极在不增湿条件下的电池性能及免增湿运行稳定性。XRD、SEM 和接触角测试表明 RuO_2 含量为 3 wt.% 的 $\text{Pt/RuO}_2\text{-SiO}_2/\text{C}$ 催化剂具有更好的催化剂分散状态、活性和亲水能力;单电池测试和 EIS 分析表明以 RuO_2 含量为 3 wt.% 的 $\text{Pt/RuO}_2\text{-SiO}_2/\text{C}$ 催化剂为阳极的膜电极具有更好的电池性能和免增湿运行稳定性:在电池温度 70°C 、反应气体完全增湿条件下, 0.7 V 时电流密度将近 800 mA cm^{-2} ;在电池温度 50°C 、气体不增湿条件下,经过 48 小时测试, 0.6 V 时电流密度维持在 700 mA cm^{-2} 左右,衰减幅度小。

(3) 采用课题组自制的 PWA/Nafion/PTFE 复合膜,构筑了一种具有一定免增湿能力的膜电极。通过单电池测试及 EIS 分析,考察了 PWA/Nafion/PTFE 复合膜中 PWA 含量对膜电极性能的影响,测试结果表明 PWA 含量为 5 wt.% 的复合膜其相应的膜电极具有最好的免增湿性能:在电池温度 50°C 、气体不增湿条件下, 0.6 V 恒压放电 6 个小时后电流密度高达 500 mA cm^{-2} 。另外,在此基础上,进一步采用 PWA 和 SiO_2 添加量均为 5 wt.% 的 $\text{SiO}_2/\text{PWA/Nafion/PTFE}$ 复合膜制备了另一种免增湿膜电极,并与 PWA 含量为 5 wt.% 的 PWA/Nafion/PTFE 复合膜制备的膜电极进行了对比研究,实验结果表明同时添加 5 wt.% PWA 和 SiO_2 相应的膜电极在长时间低湿度运行时具有更好的免增湿性能。

与前人的研究相比,本研究的主要创新点在于:

(1) 通过使用一种新型的 $\text{Pt/RuO}_2\text{-SiO}_2/\text{C}$ 阳极催化剂,构筑了一种新型的免增湿膜电极,提高了膜电极在不增湿条件下的电池性能及免增湿运行稳定性。

(2) 对采用课题组开发的复合膜构筑的膜电极电池性能进行了研究,发现气相 SiO_2

的添加促进了 PWA/Nafion/PTFE 复合膜膜电极的免增湿性能。

本论文研究工作虽然取得了一些成果，但在很多方面仍有待完善、拓展、深入。对于本论文的后续研究提出以下建议：

(1) 对于膜电极的实际应用而言，还有待探索新型的膜电极制备技术，进一步降低膜电极的铂载量；

(2) 对新型 $\text{Pt/RuO}_2\text{-SiO}_2/\text{C}$ 复合催化剂构筑免增湿膜电极进行更深入的研究：考察阳极使用 $\text{Pt/RuO}_2\text{-SiO}_2/\text{C}$ 复合催化剂的膜电极在更长运行时间 ($>100\text{ h}$) 的免增湿性能稳定性；考察将新型催化剂用于阴极或同时用于阴阳极时膜电极的免增湿效果。

(3) 为了进一步提高免增湿膜电极的使用温度和不增湿条件下的电池性能，可以继续探索采用新型的多功能 $\text{Pt/RuO}_2\text{-SiO}_2/\text{C}$ 复合催化剂用于阳极和具有保水性能的 $\text{SiO}_2/\text{PWA/Nafion/PTFE}$ 复合膜，构筑具有双重自增湿能力的免增湿膜电极，考察这种膜电极的免增湿效果及稳定性。

参考文献

- [1] 李蔚. 氢能时代—燃料电池的新能源革命(访清华大学核能与新能源技术研究院毛宗强教授)[J]. 电源技术, 2006, 30(2): 251-254
- [2] 衣宝廉. 燃料电池——原理·技术·应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003
- [3] Li B., Li H., Ma J.X., et al. PEM Fuel Cells: Current Status and Challenges for Electrical Vehicle Applications[J]. J. Automotive Safety and Energy, 2010, 1(4): 260-269
- [4] Wang Y., Chen K.S., Mishler J., et al. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research[J]. Appl. Energy 2011, 88(4): 981-1007
- [5] Shah A.A., Luo K.H., Ralph T.R., et al. Recent trends and developments in polymer electrolyte membrane fuel cell modelling[J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(11): 3731-3757
- [6] Srinivasan S., Ticianelli E.A., Derouin C.R., et al. Advances in solid polymer electrolyte fuel cell technology with low platinum loading electrodes[J]. J. Power Sources, 1988, 22(3-4): 359-375
- [7] Litster S., McLean G. PEM fuel cell electrodes[J]. J. Power Sources, 2004, 130(1-2): 61-76
- [8] Wee J.H. Applications of proton exchange membrane fuel cell systems[J]. Renewable Sustainable Energy Rev., 2007, 11(8): 1720-1738
- [9] Virji M.B.V., Thring R.H. Analysis of a 50 kW indirect methanol proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) system for transportation application[J]. Proc. Inst. Mech. Eng. Part D J. Automob. Eng., 2005, 219(D8): 937-950
- [10] Wang Y., Choi S., Lee E. Fuel cell power conditioning system design for residential application[J]. Int. J. Hydrogen Energy, 2009, 34(5): 2340-2349
- [11] Oszcipok M., Zedda M., Hesselmann J., et al. Portable proton exchange membrane fuel-cell systems for outdoor applications[J]. J. Power Sources, 2006, 157(2): 666-673
- [12] Varigonda S., Kamat M. Control of stationary and transportation fuel cell systems: Progress and opportunities[J]. Comput. Chem. Eng., 2006, 30(10-12): 1735-1748
- [13] 张学伟. 质子交换膜燃料电池膜电极的制备与研究[D]. 哈尔滨工业大学, 2003

- [14] 苏华能. 超低铂载量膜电极与微型质子交换膜燃料电池电源系统的开发研究[D]. 华南理工大学, 2010
- [15] Acres G, Frost J., Hards G., et al. Electrocatalysts for fuel cells[J]. Catal. Today, 1997, 38(4): 393-400
- [16] Mark K.D. Advanced cathode catalysts and supports for PEM fuel cells[J]. In: 2010 Hydrogen program annual merit review and peer evaluation meeting. Washington, DC, 2010
- [17] Srinivasan S., Manko D.J., Koch H., et al. Recent advances in solid polymer electrolyte fuel cell technology with low platinum loading electrodes[J]. J. Power Sources, 1990, 29(3-4): 367-387
- [18] Haug A.T., White R.E., Weidner J.W., et al. Increasing Proton Exchange Membrane Fuel Cell Catalyst Effectiveness Through Sputter Deposition[J]. J. Electrochem. Soc., 2002, 149(3): A280-A287
- [19] O'Hayre R., Lee S.J., Cha S.W., et al. A sharp peak in the performance of sputtered platinum fuel cells at ultra-low platinum loading[J]. J. Power Sources, 2002, 109(2): 483-493
- [20] Taylor E.J., Anderson E.B., Vilambi N.R.K. Preparation of high platinum utilization gas diffusion electrodes for proton exchange membrane fuel cells[J]. J. Electrochem. Soc., 1992, 139(5): L45-L46
- [21] Thompson S., Jordan L., Forsyth M. Platinum electrodeposition for polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. Electrochimica Acta, 2001, 46(10-11): 1657-1663
- [22] 罗杰. 质子交换膜燃料电池膜电极的研究[D]. 北京化工大学, 2007
- [23] Chang H. Method for fabricating membrane-electrode assembly and fuel cell adopting the membrane electrode assembly[J]. USA: 6749892, 2004-06-15
- [24] Khan M., Lin S. Using Pt sols to prepare low Pt-loading electrodes for polymer electrolyte fuel cells[J]. J. Power Sources, 2006, 162(1): 186-191
- [25] Saha M.S., Gullá A.F., Allen R.J., et al. High performance polymer electrolyte fuel cells with ultra-low Pt loading electrodes prepared by dual ion-beam assisted deposition[J]. Electrochimica Acta, 2006, 51(22): 4680-4692
- [26] Xu L.M., Liao S.J., Yang L.J., et al. Investigation of a Novel Catalyst Coated Membrane

- Method to Prepare Low-Platinum-Loading Membrane Electrode Assemblies for PEMFCs[J]. *Fuel Cells*, 2009, 9(2): 101-105
- [27] Wang Q.P., Eikerling M., Song D.T., et al. Functionally graded cathode catalyst layers for polymer electrolyte fuel cells - I. Theoretical modeling[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2004, 151(7): A950-A957
- [28] Xie Z., Navessin T., Shi K., et al. Functionally graded cathode catalyst layers for polymer electrolyte fuel cells - II. Experimental study of the effect of Nafion distribution[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2005, 152(6): A1171-A1179
- [29] Yoon Y.G., Yang T.H., Park G.G., et al. A multi-layer structured cathode for the PEMFC[J]. *J. Power Sources*, 2003, 118(1-2): 189-192
- [30] Kim K.H., Kim H.J., Lee K.Y., et al. Effect of Nafion® gradient in dual catalyst layer on proton exchange membrane fuel cell performance[J]. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2008, 33(11): 2783-2789
- [31] Taylor A.D., Kim E.Y., Humes V.P., et al. Inkjet printing of carbon supported platinum 3-D catalyst layers for use in fuel cells[J]. *J. Power Sources*, 2007, 171(1): 101-106
- [32] Wan C.H., Lin M.T., Zhuang Q.H., et al. Preparation and performance of novel MEA with multi catalyst layer structure for PEFC by magnetron sputter deposition technique[J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2006, 201(1-2): 214-222
- [33] Zhang X.W., Shi P.F. Dual-bonded catalyst layer structure cathode for PEMFC[J]. *Electrochem. Commun.*, 2006, 8(8): 1229-1234
- [34] Zhang X.W., Shi P.F. Nafion effect on dual-bonded structure cathode of PEMFC[J]. *Electrochem. Commun.*, 2006, 8(10): 1615-1620
- [35] Prasanna M., Cho E.A., Kim H.J., et al. Performance of proton-exchange membrane fuel cells using the catalyst-gradient electrode technique[J]. *J. Power Sources*, 2007, 166(1): 53-58
- [36] Xiong L., Manthiram A. High performance membrane-electrode assemblies with ultra-low Pt loading for proton exchange membrane fuel cells[J]. *Electrochim. Acta*, 2005, 50(16-17): 3200-3204
- [37] Su H.N., Liao S.J., Wu Y.N. Significant improvement in cathode performance for proton exchange membrane fuel cell by a novel double catalyst layer design[J]. *J. Power*

- Sources, 2010, 195(11): 3477-3480
- [38] Kreuer KD R.A., Weppner W. Vehicle mechanism, a new model for the interpretation of the conductivity of fast proton conductors[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1982, 21: 208-209
- [39] 赵吉诗, 田建华, 单忠强, 等. PEMFC 的增湿技术[J]. *化学工业与工程*, 2003, 20(3): 156-160
- [40] Chan S.H., Han M., Jiang S.P. Guidelines for stable operation of a polymer electrolyte fuel cell with self-humidifying membrane electrolyte assembly[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2007, 154(5): B486-B493
- [41] Su H.N, Xu L.M, Zhu H.P, et al. Self-humidification of a PEM fuel cell using a novel Pt/SiO₂/C anode catalyst[J]. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2010, 35(15): 7874-7880
- [42] Hung T.F., Liao S.H., Li C.Y., et al. Effect of sulfonated carbon nano fiber-supported Pt on performance of Nafion®-based self-humidifying composite membrane for proton exchange membrane fuel cell[J]. *J. Power Sources*, 2011, 196(1): 126-132
- [43] Peighambardoust S.J., Rowshanzamir S., Hosseini M.G, et al. Self-humidifying nanocomposite membranes based on sulfonated poly(ether ether ketone) and heteropolyacid supported Pt catalyst for fuel cells[J]. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2011, 36(17): 10940-10957
- [44] Han W., Lun Yeung K. Confined PFSA-zeolite composite membrane for self-humidifying fuel cell[J]. *Chem. Commun.*, 2011, 47(28): 8085
- [45] Watanabe M., Satoh Y S.C. Management of the water content in polymer electrolyte membranes with porous fiber wicks[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1993, 140(9): 3191-3319
- [46] Watanabe M., Uchida H., Seki Y., et al. Self-Humidifying Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, 143(12): 3847-3852
- [47] Lee H K K.J.I. A study on self-humidifying PEMFC using Pt-ZrP-Nation composite membrane[J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 50(2-3): 761-768
- [48] Liu F.Q., Yi B.L., Xing D.M., et al. Development of novel self-humidifying composite membrane for fuel cells [J]. *J. Power Sources*, 2003, 124(1): 81-89
- [49] Yang T.H., Yoon Y.G, Kim C.S., et al. A novel preparation method for a self-humidifying polymer electrolyte membrane[J]. *J. Power Sources*, 2002, 106(1-2): 328-332

- [50] 于景荣, 衣宝廉, 韩明, 等. 无外增湿操作质子交换膜燃料电池[J]. 电源技术, 2001, 25(5): 327-329
- [51] Vengatesan S., Kim H.J., Cho E.A., et al. Operation of a proton-exchange membrane fuel cell under non-humidified conditions using thin cast Nafion membranes with different gas-diffusion media[J]. J. Power Sources, 2006, 156(2): 294-299
- [52] 石肇元. 质子交换膜燃料电池膜电极性能的研究[D]. 天津大学, 2006
- [53] Ahn S.Y., Lee Y.C., Ha H.Y., et al. Effect of the ionomers in the electrode on the performance of PEMFC under non-humidifying conditions[J]. Electrochimica Acta, 2004, 50(2-3): 673-676
- [54] 王诚, 毛宗强, 徐景明, 等. PEM 燃料电池的自增湿膜电极制备及其性能分析[J]. 中国科学: G 辑, 2003, 33(2): 132-138
- [55] Vengatesan S., Kim H.J., Lee S.Y., et al. High temperature operation of PEMFC: A novel approach using MEA with silica in catalyst layer[J]. Int. J. Hydrogen Energy, 2008, 33(1): 171-178
- [56] Tang H., Jiang S.P. Self-Assembled Pt/Mesoporous Silica-Carbon Electrocatalysts for Elevated-Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells[J]. J. Phys. Chem. C, 2008, 112(49): 19748-19755
- [57] Han M., Chan S.H., Jiang S.P. Investigation of self-humidifying anode in polymer electrolyte fuel cells[J]. Int. J. Hydrogen Energy, 2007, 32(3): 385-391
- [58] 王诚, 毛宗强, 徐景明, 等. 新型自增湿膜电极的制备及其燃料电池性能[J]. 高等学校化学学报, 2003, 24(1): 140-142
- [59] Wang E.D., Shi P.F., Du C.Y. A novel self-humidifying membrane electrode assembly with water transfer region for proton exchange membrane fuel cells [J]. J. Power Sources, 2007: 183-188
- [60] Ge S., Li X., Hsing I. Internally humidified polymer electrolyte fuel cells using water absorbing sponge[J]. Electrochimica Acta, 2005, 50(9): 1909-1916
- [61] Miao Z.L., Yu H.M., Song W., et al. Effect of hydrophilic SiO₂ additive in cathode catalyst layers on proton exchange membrane fuel cells[J]. Electrochem. Commun., 2009, 11(4): 787-790
- [62] Senthil Velan V., Velayutham G., Hebalkar N., et al. Effect of SiO₂ additives on the PEM

- fuel cell electrode performance[J]. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2011, 36(22): 14815-14822
- [63] Vengatesan S., Kim H., Lee S., et al. High temperature operation of PEMFC: A novel approach using MEA with silica in catalyst layer[J]. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2008, 33(1): 171-178
- [64] Chao W.K., Lee C.M., Tsai D.C., et al. Improvement of the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) performance at low-humidity conditions by adding hygroscopic γ - Al_2O_3 particles into the catalyst layer[J]. *J. Power Sources*, 2008, 185(1): 136-142
- [65] Jung U.H., Park K.T., Park E.H., et al. Improvement of low-humidity performance of PEMFC by addition of hydrophilic SiO_2 particles to catalyst layer[J]. *J. Power Sources*, 2006, 159(1): 529-532
- [66] Yang T.H., Yoon Y.G., Kim C.S., et al. A novel preparation method for a self-humidifying polymer electrolyte membrane[J]. *J. Power Sources*, 2002, 106(1-2): 328-332
- [67] Watanabe M., Uchida H., Masaomi E. Analyses of self-humidification and Suppression of gas Crossover in Pt dispersed polymer electrolyte membranes for fuel cells[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1998, 145(4): 1137-1141
- [68] Zhang W.J., Martin K.S.L., Po-Lock Y, et al. Exfoliated Pt-Clay/Nafion Nanocomposite Membrane for Self-Humidifying Polymer Electrolyte Fuel Cells[J]. *Langmuir*, 2008, 24: 2663-2670
- [69] 徐磊敏. 光照直接喷涂技术制备低铂载量及免增湿高性能膜电极的研究[D]. 华南理工大学, 2009
- [70] Yuan X.Z., Wang H.J., Colin Sun J., et al. AC impedance technique in PEM fuel cell diagnosis—A review[J]. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2007, 32(17): 4365-4380
- [71] 张勇, 吴玉厚, 孙红, 等. 交流阻抗法在质子交换膜燃料电池中的运用[J]. *能源研究与利用*, 2005(3): 3-5
- [72] 崔晓莉, 江志裕. 交流阻抗谱的表示及应用[J]. *上海师范大学学报*, 2001, 30(4): 53-61
- [73] 范宝安, 刘祥丽, 朱庆山. 交流阻抗谱法研究燃料电池的极化阻力[J]. *电源技术*, 2009, 33(4): 251-253
- [74] Gomadam P.M., Weidner J.W. Analysis of electrochemical impedance spectroscopy in proton exchange membrane fuel cells[J]. *Int. J. Energy Res.*, 2005, 29(12): 1133-1151

- [75] Andrae B., McEvoy A.J., Scherer G.G. Analysis of performance losses in polymer electrolyte fuel cells at high current densities by impedance spectroscopy[J]. *Electrochimica Acta*, 2002, 47(13–14): 2223-2229
- [76] Kheirmand M., Asnafi A. Analytic parameter identification of proton exchange membrane fuel cell catalyst layer using electrochemical impedance spectroscopy[J]. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2011, 36(20): 13266-13271
- [77] Mérida W., Harrington D.A., Le Canut J.M., et al. Characterisation of proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) failures via electrochemical impedance spectroscopy[J]. *J. Power Sources*, 2006, 161(1): 264-274
- [78] Lee J. H., Choi W. Development of a method to estimate the lifespan of proton exchange membrane fuel cell using electrochemical impedance spectroscopy[J]. *J. Power Sources*, 2010, 195(18): 6001-6007
- [79] Boillot M., Bonnet C., Jatroutakis N., et al. Effect of Gas Dilution on PEM Fuel Cell Performance and Impedance Response[J]. *Fuel Cells*, 2006, 6(1): 31-37
- [80] Lee Y., Kim B., Kim Y., et al. Effects of a microporous layer on the performance degradation of proton exchange membrane fuel cells through repetitive freezing[J]. *J. Power Sources*, 2011, 196(4): 1940-1947
- [81] Hou J., Song W., Yu H., et al. Electrochemical impedance investigation of proton exchange membrane fuel cells experienced subzero temperature[J]. *J. Power Sources*, 2007, 171(2): 610-616
- [82] Ciureanu M., Roberge R. Electrochemical Impedance Study of PEM Fuel Cells. Experimental Diagnostics and Modeling of Air Cathodes[J]. *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105(17): 3531-3539
- [83] Tang Y., Zhang H., Zhong H., et al. In-situ investigation on the CO tolerance of carbon supported Pd–Pt electrocatalysts with low Pt content by electrochemical impedance spectroscopy[J]. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012, 37(3): 2129-2136
- [84] Brunetto C., Moschetto A., Tina G. PEM fuel cell testing by electrochemical impedance spectroscopy[J]. *Electric Power Systems Research*, 2009, 79(1): 17-26
- [85] Ciureanu M., Mikhailenko S.D., Kaliaguine S. PEM fuel cells as membrane reactors: kinetic analysis by impedance spectroscopy[J]. *Catal. Today*, 2003, 82(1-4): 195-206

- [86] Thanganathan U. Structural study on inorganic/organic hybrid composite membranes[J]. J. Mater. Chem. , 2011, 21(2): 456-465
- [87] Asghari S., Mokmeli A., Samavati M. Study of PEM fuel cell performance by electrochemical impedance spectroscopy[J]. Int. J. Hydrogen Energy, 2010, 35(17): 9283-9290
- [88] Wasterlain S., Candusso D., Hissel D., et al. Study of temperature, air dew point temperature and reactant flow effects on proton exchange membrane fuel cell performances using electrochemical spectroscopy and voltammetry techniques[J]. J. Power Sources, 2010, 195(4): 984-993
- [89] Antolini E., Cardellini F. Formation of carbon supported PtRu alloys: an XRD analysis[J]. J. Alloys Compd. , 2001, 315(1-2): 118-122
- [90] Peighambaroust S.J., Rowshanzamir S., Amjadi M. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications[J]. Int. J. Hydrogen Energy, 2010, 35(17): 9349-9384
- [91] Liao S.J., Holmes K.A., Tsaprailis H., et al. High performance PtRu catalysts supported on carbon nanotubes for the anodic oxidation of methanol[J]. J. Am. Chem. Soc., 2006, 128(11): 3504-3505
- [92] Tang H., Wan Z., Pan M., et al. Self-assembled Nafion-silica nanoparticles for elevated-high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. Electrochem. Commun., 2007, 9(8): 2003-2008
- [93] Wang L., Yi B., Zhang H., et al. $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PWO}_4/\text{SiO}_2$ as addition self-humidifying composite membrane for proton exchange membrane fuel cells[J]. Electrochimica Acta, 2007, 52(17): 5479-5483
- [94] Gnana Kumar G., Kim A.R., Suk Nahm K., et al. Nafion membranes modified with silica sulfuric acid for the elevated temperature and lower humidity operation of PEMFC[J]. Int. J. Hydrogen Energy, 2009, 34(24): 9788-9794
- [95] Tian J.H., Gao P.F., Zhang Z.Y., et al. Preparation and performance evaluation of a Nafion- TiO_2 composite membrane for PEMFCs[J]. Int. J. Hydrogen Energy, 2008, 33(20): 5686-5690
- [96] Zhai Y., Zhang H., Hu J., et al. Preparation and characterization of sulfated zirconia

- (SO₄²⁻/ZrO₂)/Nafion composite membranes for PEMFC operation at high temperature/low humidity[J]. *J. Membr. Sci.*, 2006, 280(1-2): 148-155
- [97] Bi C., Zhang H., Zhang Y., et al. Fabrication and investigation of SiO₂ supported sulfated zirconia/Nafion® self-humidifying membrane for proton exchange membrane fuel cell applications[J]. *J. Power Sources*, 2008, 184(1): 197-203
- [98] Namazi H., Ahmadi H. Improving the proton conductivity and water uptake of polybenzimidazole-based proton exchange nanocomposite membranes with TiO₂ and SiO₂ nanoparticles chemically modified surfaces[J]. *J. Power Sources*, 2011, 196(5): 2573-2583
- [99] P. Staiti A.S.A., V. Baglio, et al. Hybrid Nafion-silica membranes doped with heteropolyacids for application in direct methanol fuel cells[J]. *Solid State Ionics*, 2001, 145: 101-107
- [100] Wang C., Liu Z.X., Mao Z.Q., et al. Preparation and evaluation of a novel self-humidifying Pt/PFSA composite membrane for PEM fuel cell[J]. *Chem. Eng. J.*, 2005, 112(1-3): 87-91
- [101] Liu Y.H., Yi B., Shao Z.G., et al. Pt/CNTs-Nafion reinforced and self-humidifying composite membrane for PEMFC applications[J]. *J. Power Sources*, 2007, 163(2): 807-813
- [102] Zhang Y., Zhang H., Zhai Y., et al. Investigation of self-humidifying membranes based on sulfonated poly(ether ether ketone) hybrid with sulfated zirconia supported Pt catalyst for fuel cell applications[J]. *J. Power Sources*, 2007, 168(2): 323-329
- [103] Wang L., Xing D.M., Liu Y.H., et al. Pt/SiO₂ catalyst as an addition to Nafion/PTFE self-humidifying composite membrane[J]. *J. Power Sources*, 2006, 161(1): 61-67
- [104] Lee H., Kim J., Park J., et al. A study on self-humidifying PEMFC using Pt-ZrP-Nafion composite membrane[J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 50(2-3): 761-768
- [105] Hagihara H., Uchida H., Watanabe M. Preparation of highly dispersed SiO₂ and Pt particles in Nafion®112 for self-humidifying electrolyte membranes in fuel cells[J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 51(19): 3979-3985
- [106] A.Carbone, M.Casciola, S. Cavalaglio, et al. Composite Nafion Membranes based on PWA-Zirconia for PEFCs Operating at Medium Temperature[J]. *J. New. Mat.*

- Electrochem. Systems, 2004, 7: 1-5
- [107] Xu W., Lu T., Liu C., et al. Low methanol permeable composite Nafion/Slica/PWA membranes for low temperature direct methanol fuel cells[J]. *Electrochimica Acta*, 2005, 50(16-17): 3280-3285
- [108] Lin C., Thangamuthu R., Chang P. PWA-doped PEG/SiO₂ proton-conducting hybrid membranes for fuelcell applications[J]. *J. Membr. Sci.*, 2005, 254(1-2): 197-205
- [109] 刘镇, 吴银庆, 宋小莉, 等. 基于杂多酸的固体高质子导体[J]. *化学进展*, 2009, 21(5): 982-989
- [110] Tazi B., Savadogo O. Parameters of PEM fuel-cells based on new membranes fabricated from Nafion®, silicotungstic acid and thiophene[J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 45(25-26): 4329-4339
- [111] Kim H., Chang H. Organic/inorganic hybrid membranes for direct methanol fuel cells[J]. *J. Membr. Sci.*, 2007, 288(1-2): 188-194
- [112] Uma T., Nogami M. Structural and Transport Properties of Mixed Phosphotungstic Acid/Phosphomolybdic Acid/SiO₂ Glass Membranes for H₂/O₂ Fuel Cells[J]. *Chem. Mater.*, 2007, 19(15): 3604-3610
- [113] Kukino T., Kikuchi R., Takeguchi T., et al. Proton conductivity and stability of Cs₂HPW₁₂O₄₀ electrolyte at intermediate temperatures[J]. *Solid State Ionics*, 2005, 176(23-24): 1845-1848

攻读硕士学位期间取得的研究成果

一、已发表（包括已接受待发表）的论文，以及已投稿、或已成文打算投稿、或拟成文投稿的论文情况（只填写与学位论文内容相关的部分）：

序号	作者（全体作者，按顺序排列）	题 目	发表或投稿刊物名称、级别	发表的卷期、年月、页码	相当于学位论文的哪一部分（章、节）	被索引收录情况
1	郑丽萍， 廖世军	可再生燃料电池及其在风/光电储能调峰中的应用研究进展	现代化工 （核心）	2010, 30(10): 756-761		未收录
2	郑丽萍， 廖世军	使用Pt/RuO ₂ /SiO ₂ /C催化剂构筑高性能免增湿膜电极	第 12 届全国氢能会议论文摘要集	2011, 10 月 口头报告	第四章	未收录
3	Liping Zheng, Qiao Zeng, Shijun Liao, Jianhuang Zeng	Highly performed non-humidification membrane electrode assembly prepared with binary RuO ₂ -SiO ₂ oxide supported Pt catalysts as anode	International Journal of Hydrogen Energy (SCI 1 区 Top)	已录用 (In Press)	第四章	SCI 光盘收录

致 谢

本论文是在导师廖世军教授的悉心指导下完成的。在论文的选题、实验方案制定、论文的修改、定稿，廖老师都给予了精心的指导。在攻读硕士学位的三年里，导师敏锐的科学思维、严谨的治学态度、渊博的知识、一丝不苟的工作作风、投身科研的敬业精神对我的生活和学习都产生了深远的影响。在此，我谨向尊敬的廖老师在这三年来的在实验上的悉心教诲和生活上的深切关怀表示最衷心的感谢！

本论文主要工作是在华南理工大学化学与化工学院燃料电池实验室完成，该实验室先进的仪器设备和优越的研究条件为完成本论文工作提供了基本保证。特此表示感谢。

本论文第四部分内容因为得到实验室曾建皇老师的精心修改、润色，最终顺利被IJHE 期刊接收，在此对曾老师表示深深的感谢！感谢黄新建博士、梁华根博士的指导和帮助，感谢曾巧同学提供实验所用的复合催化剂，感谢谢义淳同学提供实验所用的复合膜！期间还得到了宋慧宇老师、梁振兴老师、杜丽老师，杨旭、刘全兵、杨莉君、舒婷、莫再勇、彭洪亮、刘宾、李月霞、卢学毅、钟轶良、罗凡、党岱等实验室同学的关心和帮助，在此一并表示感谢。

最后，对所有给予过我关心和帮助的老师、同学、亲人、朋友表示由衷谢意！

IV - 2 答辩委员会对论文的评定意见

该论文以降低质子交换膜燃料电池成本和提高其在低湿度或不增湿条件下的适用性为目标,在相关文献研究和实验室研究工作的基础上,进行了低 Pt 载量免增湿膜电极的制备研究,其选题属于本学科研究热点,研究工作具有一定的理论价值和现实意义。

论文首先通过对膜电极催化层的制备方法、催化剂浆料组成优化及膜电极后处理工艺的研究,制备出了一种具有高性能的低铂载量膜电极:阴阳极铂载量分别低至 0.2 mg cm^{-2} 和 0.1 mg cm^{-2} ,在电池温度为 70°C 、反应气体完全增湿条件下, 0.7 V 时的电流密度高达 700 mA cm^{-2} 以上。其次采用新型 $\text{Pt/RuO}_2\text{-SiO}_2/\text{C}$ 复合催化剂作为阳极,构筑了另一种新型的免增湿膜电极,实验结果表明以 RuO_2 含量为 3 wt.% 的 $\text{Pt/RuO}_2\text{-SiO}_2/\text{C}$ 催化剂为阳极的膜电极具有很好的电池性能及长时间免增湿运行稳定性。最后分别采用自制的 PWA/Nafion/PTFE 复合膜、 $\text{SiO}_2/\text{PWA/Nafion/PTFE}$ 复合膜,构筑了具有一定免增湿能力的膜电极,通过对比研究发现, $\text{SiO}_2/\text{PWA/Nafion/PTFE}$ 复合膜构筑的膜电极在不增湿条件下具有最好的免增湿效果。研究工作中关于采用 $\text{Pt/RuO}_2\text{-SiO}_2/\text{C}$ 阳极催化剂构筑新型免增湿膜电极的研究得到了具有创新性结果。

论文结构完整、论证清晰有力、数据资料充分、论述过程严谨,文献材料收集丰富详实,并对本学科发展趋势有一定的归纳作用;综合运用了所学知识解决问题,分析方法选用得当,结果可信,结论和后续建议具有现实意义。论文撰写严肃认真、语言通顺流畅、格式规范,推理符合逻辑,且反映出了作者在本门学科方面坚实的理论基础、系统的专业知识以及良好的科研能力。答辩过程中思路清晰、条理清楚、能正确回答提问。经答辩委员会讨论,认为该论文达到硕士学位论文水平,建议授予工学硕士学位。


论文答辩日期: 2012 年 6 月 8 日

答辩委员会委员共 4 人,到会委员 4 人

表决票数: 优秀 (3) 票; 良好 (1) 票; 及格 () 票; 不及格 () 票

表决结果 (打“√”): 优秀 (√); 良好 (); 及格 (); 不及格 ()

决议: 同意授予硕士学位 (√) 不同意授予硕士学位 ()

答辩委员会成员签名	 (主席)	